# Neue Untersuchungen über die Ueberspannung des Wasserstoffs.

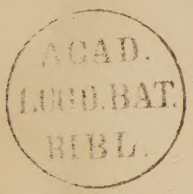
## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg




vorgelegt von

**Edmund Breuning**

aus Königshof bei Krefeld.

MARBURG

Buch- und Steindruckerei Köster & Schell

1913.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
angenommen am 12. Dezember 1912.

**Referent: Prof. Dr. A. Thiel.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0055

# I. Einleitung.

Die elektrolytischen Vorgänge bei der Wasserzersetzung mit unangreifbaren Elektroden sollten, wenn eine primäre Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet, die Umkehrung der Erscheinungen in der Knallgaskette sein. Bei letzterer verschwinden Wasserstoff und Sauerstoff und bilden Wasser; an platinierten Platinelektroden wird dabei eine elektromotorische Kraft von 1,06 Volt geliefert. Wenn dieser Prozeß reversibel ist, so müßte dementsprechend die Wasserzersetzung mit Hilfe von platinierten Platinelektroden bei einer Spannung von 1,06 Volt einsetzen. Allgemein wäre bei Verwendung unangreifbarer Elektroden eine Zersetzungsspannung von 1,23 Volt zu erwarten; denn dies ist nach neueren Untersuchungen[1]) der eigentliche Wert der Knallgaskette. An platiniertem Platin treten offenbar Störungen auf (und zwar sind diese an der Anode zu suchen), welche die elektromotorische Kraft der Gaskette herabsetzen.

Bei der Elektrolyse des Wassers zeigt sich jedoch die umgekehrte Erscheinung, dass höhere Spannungen als 1,23 Volt angelegt werden müssen, wenn eine dauernde Gasentwicklung erzielt werden soll.

[1]) W. Nernst und H. von Wartenberg, Z. physik. Chem. **56**, 544, (1906).
J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **65**, 84; 744 (1909).

v. Helmholtz[1]) fand, daß je nach dem äußeren Druck verschiedene Zersetzungsspannungen an blanken Platinelektroden auftreten. Spätere Untersuchungen anderer Forscher lieferten den Nachweis, daß an dieser merkwürdigen Erscheinung wesentlich die Anode schuld ist. Es erleidet also die anodische Sauerstoffentwicklung eine Verzögerung, oder der Sauerstoff wird unter einer gewissen „Ueberspannung" entbunden.

Auf diese Art von Ueberspannung soll hier nicht näher eingegangen werden. Es soll nur soviel gesagt werden, dass das Phänomen der anodischen Sauerstoffentwicklung mit allen seinen Eigentümlichkeiten noch nicht restlos erklärt ist. Insbesondere spielt dabei auch die chemische Natur des Anodenmaterials eine wichtige Rolle, und in diesem Punkte berührt sich allerdings der Anodenvorgang bei der Elektrolyse des Wassers mit dem Kathodenvorgang. Verwendet man nämlich nicht, wie oben bei der Angabe betr. die Rolle der Elektroden bei dem Zersetzungsprozeß angenommen, platiniertes Platin, sondern blankes Platin oder irgend ein anderes Metall als Kathode, so findet man die Zersetzungsspannung meist, z. T. sogar sehr erheblich höher als mit platinierten Platinkathoden. Untersucht man die Elektrodenpotentiale einzeln, so findet man, daß nunmehr das Kathodenpotential, das bei Verwendung platinierten Platins bei Beginn der Gasentwicklung nahezu das des ruhenden Wasserstoffs, also einer Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten, ist, andere, unedlere Werte annimmt, deren Lage von der

[1]) Ber. der Berliner Akad. **1887**, 749. Weitere Literatur s. in Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. IV. S. 985; vergl. ferner Ostwald, Elektrochemie S. 1065 ff.

chemischen Natur des Kathodenmetalls, teilweise auch von seiner mechanischen Beschaffenheit, abhängen. Die Differenz zwischen dem Potential einer solchen eben Wasserstoff entwickelten Kathode und dem der Wasserstoffelektrode heißt die Ueberspannung des Wasserstoffs.

Mit ihr beschäftigen sich die folgenden Untersuchungen.

Die Erklärung dieses Phänomens, das, wie oben erwähnt, auch bei Sauerstoff, weiterhin aber auch bei anderen Gasen beobachtet wurde, ist von verschiedenen Seiten aus versucht worden.

Nernst[1]) kommt auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Caspari[2]) und von Coehn und Dannenberg[3]) zu der Annahme, daß Wasserstoff in Bläschenform wahrscheinlich erst dann entweichen kann, wenn die Elektroden merkliche Mengen davon okkludiert haben. Daraus würde dann folgen, daß in Metalle, die unter gewöhnlichem Druck nur wenig Wasserstoff okkludieren, durch Ueberspannung hinreichende Gasmengen gleichsam erst hineingedrückt werden müssen, bevor es zu einer Bläschenbildung kommen kann.

Haber[4]) hat auf Grund seiner Versuche, die der vorgenannten nahestehende Auffassung entwickelt, daß sich bei der Elektrolyse vor jede glatte Elektrode eine durch Adsorption festgehaltene Gashaut vorlagert. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass sich bei der Elektrolyse gasförmige Stoffe bilden. Diese mit einer Gashaut versehene Elektrode löst auch bestimmte

[1]) Theoret. Chem., 5. Aufl, S. 745.
[2]) Z. physik. Chem. **30**, 89 (1899).
[3]) Z. physik. Chem. **38**, 609 (1901).
[4]) Z. f. Elektrochem. **8**, 539 (1902); ferner Haber und Russ, Z. physik. Chem. **47**, 270 (1904).

Mengen des an ihr entwickelten Gases auf. Nach Haber und Russ[1]) besteht zwischen der Aufnahmefähigkeit für das Gas und der Dicke der Gashaut ein Zusammenhang; je leichter das Gas okkludiert wird, desto dünner ist auch die Gashaut, desto niedriger die Ueberspannung. Die Haber'sche Erklärung der Ueberspannung führt also zu denselben Konsequenzen wie die von Nernst aufgestellte.

Auf der Theorie der Kapillarität von van der Waals und von Bakker fußt die Auffassung vom Wesen der Ueberspannung, welche H. G. Möller[2]) gibt und durch überzeugende Versuche stützt. Es wird hier gezeigt, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Ueberspannung und den Kapillaritätserscheinungen vor allem an den Grenzflächen fest-flüssig und flüssig-gasförmig besteht, der sich in dem Parallelismus zwischen Randwinkel der Gasblase und der Ueberspannung widerspiegelt und durch alle Verschiedenheiten der chemischen Natur und der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden verfolgen läßt. Auch nach dieser Auffassung bleibt Raum für einen Einfluß der Löslichkeit des Gases im Elektrodenmetall im Sinne der Erklärung von Nernst.

Auf ganz anderen Ueberlegungen beruht die Theorie, auf die Tafel durch seine und seiner Mitarbeiter Untersuchungen[3]) geführt wurde. Danach soll die Ueberspannung durch die Langsamkeit der Bildung gasförmigen Wasserstoffs aus dem primär abgeschiedenen atomaren veranlaßt werden. Je nach der Natur des Kathodenmetalls soll dieser rein chemische Prozeß mehr oder weniger katalytisch beeinflußt werden. Hieraus ergibt sich auch eine Er-

[1]) Z. physik. Chem. **47**, 270 (1904).

[2]) Annalen der Physik [4. Folge], **25**, 725 (1908). Z. physik. Chem. **65**, 226 (1909).

[3]) Z. physik. Chem. **50**, 641; 713 (1905); **52**, 349 (1905).

klärungsmöglichkeit für die in gewissen Fällen beobachtete Unabhängigkeit der Ueberspannung vom Zustande der Oberfläche, der in anderen Fällen wieder von der größten Bedeutung ist. Auf dem Boden dieser „chemischen" Theorie der Ueberspannung stehen auch Lewis und Jackson[1]).

Eine endgültige Entscheidung zwischen den in Vorstehendem kurz skizzierten Anschauungen vom Wesen der Ueberspannung, von denen man die eine die „kapillarchemische", die andere die „reaktionskinetische" nennen kann, ist bisher nicht möglich gewesen.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war ursprünglich die Beschaffung weiteren Materials, von dem zwar zunächst keine bestimmte Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne zu erwarten war, das jedoch eine wünschenswerte Vervollständigung unserer Kenntnisse von den Ueberspannungserscheinungen bedeutet hätte.

Es sollte die Frage beantwortet werden, wie sich die Ueberspannung mit dem Elektrodenmaterial ändert, wenn letzteres aus festen Lösungen zweier Metalle, mit in reinem Zustande verschiedenen Ueberspannungen, besteht. Es war eine Abhängigkeit der Ueberspannung von der Zusammensetzung derartiger Legierungen zu erwarten, bei der sich das Auftreten einer reinen Komponente als Gefügebestandteil vermutlich durch besondere Erscheinungen verraten hätte. Umgekehrt wäre dann auch die Ueberspannung als Kriterium für die Konstitution von Legierungen zu verwenden gewesen. Auch darauf zielten die ursprünglich ins Auge gefaßten Untersuchungen hin.

[1]) Z. physik. Chem. **56**, 193 (1906).

Es galt, zunächst Metallpaare zu finden, die einerseits Legierungen bekannter Konstitution geben, andrerseits möglichst verschiedene und ausreichend genau gemessene Ueberspannungen aufweisen.

Bei einer Durchsicht der bisher gemessenen Ueberspannungswerte zeigte sich jedoch, daß das vorhandene Material keine ausreichend sichere Grundlage für die beabsichtigten Untersuchungen abgeben konnte. Denn bisher sind die Ueberspannungen für die einzelnen Metalle mit zu geringer Genauigkeit bekannt, als daß sich von genügend definierten Ueberspannungsdifferenzen reden ließe, vor allen Dingen aber bestanden nicht nur zwischen den nach verschiedenen Methoden gemessenen, sondern sogar zwischen den auf dem gleichen Wege gewonnenen Werten sehr bedeutende Differenzen. Caspari[1]) und E. Müller[2]) arbeiteten nach der Bläschenmethode, d. h. sie maßen das Potential, bei dem die erste Gasblase zu beobachten war, während Coehn und Dannenberg[3]) das Auftreten der ersten Gasblase garnicht abwarten, sondern die Ueberspannung mit Hilfe der Aufnahme der Stromspannungskurve bestimmen („Knickpunktmethode"). Für sie bedeutet die Ueberspannung diejenige Potentialdifferenz gegen die Wasserstoffelektrode, bei der sich Wasserstoff mit dem betreffenden Elektrodenmaterial als Legierung abscheidet.

Die Uebereinstimmung ihrer Werte mit denen der beiden erstgenannten Forscher ist, wie schon erwähnt wurde, z. T. mangelhaft. Das geht aus der folgenden Tabelle hervor.

---

[1]) Z. physik. Chem. **30**, 89 (1899).
[2]) Z. anorg. Chem. **26**, 1 (1901).
[3]) Z. physik. Chem. **38**, 609 (1901).

Tabelle 1.

| Elektrodenmaterial | Ueberspannungen in Volt nach: Caspari | Müller | Coehn und Dannenberg |
|---|---|---|---|
| Platin (platiniert) | etwa 0,005 | 0,01 | ± 0 |
| Platin (poliert) | 0,09 | — | Ohne Ang. d. |
| Platin (blank) | — | 0,07 | Beschaffenh. |
| Gold | 0,02 | 0,06 | 0,05 |
| Silber | 0,15 | 0,05 | 0,07 |
| Nickel | 0,21 | 0,03 | 0,14 |
| Kupfer | 0,23 | 0,03 | 0,19 |
| Palladium | 0,46 | 0,24 | — 0,26 |
| Eisen (in NaOH) | 0,08 | — | 0,03 |

Diese Sachlage verlangte eine besondere Untersuchung, deren Ziel eine Aufklärung der vorliegenden Differenzen und eine Erhöhung der Genauigkeit der Messungen nach dem einen oder anderen Verfahren bildete. Die Knickmethode konnte für die Messungen kaum in Betracht kommen, weil sie gegen kleinere Potentialsprünge zu unempfindlich ist. Umfangreiche Vorversuche lieferten das Ergebnis, daß die Bläschenmethode in der bisher üblichen Ausführung mit einer Reihe von Fehlerquellen und darum Unvollkommenheiten behaftet ist. Die Erkenntnis der letzteren wies gleichzeitig den Weg zur Verbesserung der Methode, die sich alsdann als recht entwicklungsfähig herausstellte. Da eine Neubearbeitung der Ueberspannungsmessungen nach der neuen, verbesserten Methode für die einzelnen reinen Metalle als Vorarbeit für die Untersuchung von Legierungen unerläßlich schien, so wurde auf die Bearbeitung der ursprünglich ins Auge gefaßten Aufgabe ganz verzichtet, und die Messung der Ueberspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen nach dem verbesserten Verfahren zum Gegenstande der Untersuchung gemacht.

# II. Experimenteller Teil.

## 1. Erfahrungen mit der bisher üblichen Versuchsanordnung.

Bevor ich auf die neue Methode eingehe, müssen zunächst die Fehlerquellen des früheren Verfahrens etwas näher beleuchtet werden. In erster Linie spielt die Uebersättigung bei den Werten Caspari eine große Rolle. Er fürchtete die Nachentwicklung des Wasserstoffs und arbeitete daher nicht mit fallenden, sondern mit steigenden Potentialen. Dabei ist es aber unausbleiblich, daß besonders bei raschem Arbeiten schon an rauhen Elektroden Uebersättigungen auftreten, die die Ueberspannung zu hoch erscheinen lassen können. Weit schlimmer ist die Uebersättigung noch bei blanken Oberflächen, wie Caspari sie meistens anwandte. Die Oberflächenerscheinungen spielen hier eine sehr große Rolle, sodaß man je nach dem Vorhandensein oder Fehlen von Gaskeimen hier erst recht großen Zufälligkeiten ausgesetzt ist. Die Ueberspannung hängt nicht unwesentlich von der Vorbehandlung der Elektrode ab, wie sich bei den späteren Messungen zeigte. Die von Caspari befürchtete Gefahr einer störenden Nachentwicklung ist für die Praxis der Untersuchung ohne Bedeutung, vorausgesetzt, daß man lange genug wartet, d. h. bis sich ein wirklicher Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Es ist selbstverständlich, daß diese Wartezeit für die einzelnen Metalle sehr verschieden ist, je nach dem

größeren oder geringeren Okklusionsvermögen für das Gas; aber selbst beim Palladium ist die Nachentwicklung nach zehn Minuten völlig beendet.

Dann kommt es auch sehr darauf an, daß man den Versuch lange genug fortsetzt, um die Blasenbildung an sich und weiterhin die Blasenzahl in einer gegebenen Zeit beobachten zu können. Besonders bei den niedrigen Spannungen fällt dies sehr ins Gewicht, wo oft eine einzige Blase einige Minuten zu ihrer Entstehung braucht.

Die früher übliche Anordnung, bei der die Spitze der Kathode nach unten gerichtet war, wurde ebenfalls als unzweckmäßig befunden, denn sie bewirkt infolge der Verkleinerung des Gesichtsfeldes, daß man die hinter der Kathode aufsteigenden Wasserstoffblasen nicht sehen konnte, wodurch die Ungenauigkeit der Beobachtung natürlich vergrößert wurde.

Die größte Fehlerquelle, die eine Zeit lang sogar die Ausführbarkeit der ganzen Untersuchung in Frage zu stellen schien, lag aber zweifellos in der ganzen Versuchsanordnung, wenn man sich, wie Caspari, zur Abscheidung des Wasserstoffs des elektrolytischen Verfahrens bedient. Selbst lange Verbindungskapillaren zwischen den einzelnen Gefässen verhindern nicht das Eindringen von wasserstoffhaltiger Schwefelsäure in den Anodenraum. Auch zwischengeschaltete Glashähne, durch welche bei Nichtgebrauch die Gefäße gegeneinander abgeschlossen waren, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Dadurch aber, daß wasserstoffhaltige Säure zur Anode gelangt, wird deren Potential merklich geändert, was umgekehrt wieder zur Folge hat, daß das Potential der Kathode merklichen Aenderungen unterworfen ist, wenn man konstante Badspannungen anlegt. Es kann selbstverständlich auch sauerstoffhaltige Säure zur Kathode gelangen, aber bei der verhältnismäßig recht großen

Unempfindlichkeit der Wasserstoffelektrode gegen Sauerstoff waren hier lange nicht so starke Störungen zu erwarten. Diese Fehlerquellen mußten natürlich vorher sämtlich beseitigt werden, ehe befriedigende Resultate erhalten werden konnten. Diese Vorarbeiten nahmen eine sehr lange Zeit in Anspruch, aber schließlich war die Methode doch so weit verbessert und verfeinert, daß ohne Schwierigkeiten reproduzierbare Werte erhalten wurden.

Im Folgenden seien zunächst die Verbesserungen aufgeführt, die sich zur Beseitigung der genannten Fehlerquellen als unbedingt notwendig erwiesen und die neue Methode charakterisieren. Es ist schon oben kurz angedeutet worden, wie man der Uebersättigung begegnen kann, sodaß von dieser Seite keine Störung mehr zu erwarten war. Bei der neuen Methode wurde, wie schon bemerkt, mit fallenden Potentialen gearbeitet; die Nachentwicklung von Wasserstoff hörte bei genügend langer Wartezeit, die selbst in ungünstigsten Falle zehn Minuten nie überschritt, mit unbedingter Sicherheit auf.

Ferner wurden meist Elektroden benutzt, die eine möglichst schwammige Oberfläche hatten; dadurch wurde das lästige Festhaften der Gasblasen in den weitaus meisten Fällen völlig behoben. An glatten Elektrodenoberflächen setzen die Blasen sich nämlich sehr häufig fest, sodaß die Methode der Zählung der aufsteigenden Blasen, die zur Feststellung der Annäherung an den Zersetzungspunkt in der Richtung fallender Spannungen benutzt wurde, ausgeschlossen war. Bei Verwendung glatter Oberflächen (z. B. an blankem Platin) wurde dann so verfahren, daß kurz vor dem nächsten Potentialsprung die Kathode für einige Augenblicke aus den Elektrolyten herausgezogen wurde, wobei sich die festsitzenden Blasen

lösten; unmittelbar nach dem Wiedereintauchen wurde dann das Potential verändert und beobachtet, ob sich wieder Bläschen bildeten, bezw. vorhandene Ansätze zu Blasen auswuchsen. Dieses Verfahren ist natürlich nicht so genau und zuverläßig wie das Zählen der aufsteigenden Wasserstoffbläschen. Zwecks leichterer und sichrerer Beobachtung der Blasen wurde eine Lupe mit 2 bis 2,5 facher Vergrößerung angewandt. Eine stärkere Vergrößerung war für diesen Zweck nicht erforderlich.

Die frühere Anordnung der Kathode mit abwärts gerichteter Spitze erwies sich als unpraktisch, wie schon weiter oben ausgeführt wurde; statt dessen war sie jetzt so angebracht, daß die Spitze nach oben zeigte. Nun konnte keine einzige aufsteigende Blase bei der Beobachtung übersehen werden, da alle Blasen das Gesichtsfeld passieren mußten (s. Fig. 1). Die Befestigung der Versuchselektrode war derart, daß letztere mittels eines kleinen Gummistopfens in dem kürzeren Schenkel des U-förmig gebogenen Glasrohres steckte; nur beim Platin waren die Elektroden eingeschmolzen. Bei den anderen Metallen war dies teils wegen der Größe der Ausdehnungskoeffizienten, teils wegen der Schmelzbarkeit oder Oxydierbarkeit nicht angängig. Der Kontakt mit dem Ableitungsdraht wurde durch Quecksilber vermittelt. Es mag gleich hier erwähnt werden, daß Metalle, die mit Quecksilber leicht Legierungen bilden, z. B. Gold, an einen Kupferdraht angelötet wurden, der dann seinerseits ins Quecksilber eintauchte.

Die größte Fehlerquelle, die Schwankungen des Potentials, die durch Hinüberdiffundieren des Wasserstoffs zur Anode hervorgerufen wurden, mußte durch eine Aenderung der ganzen Versuchsanordnung beseitigt werden.

Zunächst möge eine kurze Tabelle zeigen, wie stark die Schwankungen waren; sie veranschaulicht gleichzeitig die Nichtreproduzierbarkeit der Werte.

Tabelle 2.

| Angelegte Spannung (Volt) | Blasenzahl in 1′ | Potential ($\varepsilon_h$) [1] |
|---|---|---|
| 1,510 | 2 — 2 — 5 | 0,00223 — — 0,00232 — — |
| | | 0,00284 — — 0,00320 — — |
| | | 0,00335 — — 0,00362 — — |
| 1,500 | 1 — 2 — 5 — 4 | 0,00179 — — 0,00204 — — |
| | | 0,00247 — — 0,00271 — — |
| | | 0,00335 — — 0,00376 — — |
| | | 0,00407 — — 0,00419 — — |
| | | 0,00425. |

Wie man sieht, steigt das Potential der Versuchselektrode allmählich an, und zwar vermutlich in dem Maße wie die Anode durch eingedrungenen Wasserstoff depolarisiert wird.

## 2. Das Prinzip der neuen Methode.

Das Prinzip der neuen Methode sei in folgendem erläutert:

Die direkte Beladung der Elektroden mittels Elektrolyse wurde aufgegeben und statt dessen die Abscheidung des Wasserstoffs mit Hilfe einer amalgamierten Zinkelektrode bewerkstelligt. Der Sauer-

[1]) Die Potentiale sind fast immer unedler als das der Wasserstoffelektrode. Das somit eigentlich erforderliche Minuszeichen ist überall weggelassen worden. Die Angabe des Potentials erfolgt also in der alten Weise (Vorzeichen des Elektrolyten gegen die Elektrode bestimmt den Sinn des Potentials). Das beim Aufhören der Blasenbildung gemessene Potential $\varepsilon_h$ ist also bei dieser Bezeichnungsweise direkt die Ueberspannung.

stoff konnte so gänzlich ausgeschlossen werden, wodurch die größte Fehlerquelle beseitigt wurde. (Bei dieser neuen Versuchsanordnung können allerdings zunächst nur diejenigen Metalle berücksichtigt werden, deren Ueberspannung niedriger ist als das Zinkpotential). Die Methode ist eine Modifikation der von Hittorf[1]) angegebenen zur anodischen Beladung passivierbarer Metalle. Da, wie schon erwähnt wurde, freier Sauerstoff hierbei nicht auftreten kann, so ist man imstande, den Apparat dauernd unter einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff zu halten.

### 3. Versuchsanordnung.

Die Anordnung war so getroffen, daß sowohl die Bläschenmethode als auch die Messung der Stromspannungkurve zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse der letzteren wurden allerdings schließlich nicht weiter verwertet, weil sich zeigte, daß das Aufhören der Blasenbildung innerhalb eines so engen Potentialintervalls festgelegt werden konnten, daß hier von einem Knick der Stromspannungskurve noch keine Andeutung vorhanden ist.

Der Zersetzungsapparat (s. Fig. 2) bestand aus drei Reagenzgläsern $G_1$, $G_2$, $G_3$. Ihr Durchmesser betrug 3,5 cm, ihre Höhe 15 cm. $G_2$ war mit $G_1$ durch ein etwa 6 cm langes und 1 cm weites Glasrohr verbunden, $G_2$ mit $G_3$ durch eine Kapillare von 2 mm lichter Weite und 8 cm Länge. Zum bequemeren Aufstellen und zur Raumersparnis waren die drei Gefäße so angeordnet, daß sie die Ecken eines Dreiecks bildeten.

Das weite Verbindungsrohr von $G_1$ und $G_2$ war mit einem Wattebausch (der übrigens bei jeder Neufüllung erneuert wurde) zur Hälfte verstopft, um zu verhindern, daß unnötig viel Zinksulfat, das sich durch

[1]) Z. physik. Chem. **30**, 490 (1899).

die anodische Auflösung in der Kette Zink-Schwefelsäure-Versuchsmetall (bezw. Platin) in $G_1$ bildete, nach $G_2$ gelangte. $G_1$ war mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Oeffnung führte ein T-Stück, durch welches ein amalgamierter Zinkstab (reinstes Zink von Kahlbaum für forensische Zwecke, 6 mm Durchmesser) in die Säure eingeführt werden konnte. Mittels eines am oberen Ende des T-Stückes angebrachten Gummischlauchs konnte der Zinkstab luftdicht auf- und abgeführt und während des Nichtgebrauchs aus der Säure gezogen werden, damit sich nicht unnötig viel Zink auflöste. Am oberen Ende des Zinkstabes war ein dicker Kupferdraht angelötet, der mit einer Klemmschraube versehen war. Durch die seitliche Oeffnung des T-Stücks wurde Wasserstoff in den Elektrolyten eingeleitet, und durch ein in der zweiten Oeffnung des Gummistopfens steckendes Glasrohr wurde er wieder abgeleitet in eine offene Flasche mit 2 n-Schwefelsäure. Der Grund, warum 2 n-$H_2SO_4$ angewendet wurde, wird weiter unten angegeben werden. $G_2$ war mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen; in zwei Oeffnungen steckten die Spitzenkathoden $E_1$ und $E_2$. $E_1$ war ein platinierter Platindraht von etwa 1 mm Dicke und 2 mm Länge, in Glas eingeschmolzen. $E_2$ war die Versuchselektrode aus dem jeweilig zu untersuchenden Material. Sie war je nach den Umständen 1—5 mm lang. Meistens bestand sie aus Draht (abgesehen von Eisen) von 0,5 mm Stärke. Der Draht war in der oben angegebenen Weise im Glasrohr befestigt.

Durch die dritte Oeffnung im Gummistopfen war ebenfalls ein T-Stück geführt; eine feine Kapillare reichte durch dessen einen Schenkel bis fast auf den Boden von $G_2$ und diente zum Einleiten von Wasserstoff Durch das seitliche Ansatzrohr wurde er auf die

gleiche Art und Weise wie bei $G_1$ in 2n-Schwefelsäure abgeleitet.

In $G_3$ war die Normal-Elektrode (Wasserstoffelektrode) angebracht. Sie bestand aus einem dünnen, platinierten Platinblech. Seine Dimensionen waren 5×5 cm. Mittels eines angeschweißten dünnen, Platindrahtes war die Elektrode in eine Glasröhre eingeschmolzen, welche durch die eine Oeffnung des zweifach durchbohrten Gummistopfens von $G_3$ ging; durch die anderere Oeffnung wurde der Wasserstoff eingeleitet.

Die Ableitung erfolgt auch hier in die erwähnte 2n-Schwefelsäure. Die zuletzt vorgeschaltenen Flaschen mit 2n-Schwefelsäure hatten den Zweck, den Apparat dauernd gegen die Atmosphäre abzuschliessen. 2n-Schwefelsäure wurden gewählt, damit bei eventuellem Zurücksteigen die Konzentration des Elektrolyten im Elektrolysiergefäß (ebenfalls 2n-Schwefelsäure) nicht geändert wurde.

Während der Messungen wurde der Wasserstoff in langsamem Tempo (etwa alle 5 Sek. eine Gasblase) durch alle drei Gefäße hindurchgeleitet. Um den Apparat luftfrei zu machen, wurde zuerst natürlich ein beschleunigteres Tempo eingehalten. Den Wasserstoff für $G_1$ und $G_2$ lieferte ein Kippscher Apparat. Der Gasdruck war, nachdem der Wasserstoff die verschiedenen Waschflüssigkeiten passiert hatte, ursprünglich nicht groß genug, um einen regelmäßigen, dauernden Gasstrom zu liefern. Dieser Übelstand wurde dadurch beseitigt, daß auf die obere Kugel mit Gummischlauchdichtung noch eine weitere Kugel in derselben Art wie diese letztere aufgesetzt wurde, sodaß die Flüssigkeitssäule jetzt ganz bedeutend erhöht, und im Apparat immer genügender Druck vorhanden war. Als Füllung für den Kippschen Apparat

benutzte ich Handelszink und reine verdünnte Schwefelsäure 1:6. Der aus dem Handelszink entwickelte Wasserstoff mußte natürlich zunächst von allen Verunreinigungen gründlich befreit werden, insbesondere von Arsen- und Schwefelwasserstoff. Der ungereinigte Wasserstoff passierte zunächst eine Waschflasche mit einer gesättigten Lösung von reiner Chromsäure in reiner konzentrierter Schwefelsäure; danach strich der Wasserstoff durch einen Turm mit Bimsteinstücken, die mit Silbernitratlösung getränkt waren, für den Fall, daß ein Teil der Verunreinigungen nicht durch die Chromsäure oxydiert war. Zwischen Chromsäure und Silbernitrat war ein U-Rohr mit Wasser geschaltet um den durch die Schwefelsäure getrockneten Wasserstoff wieder anzufeuchten, da sonst unter der Einwirkung des trockenen Wasserstoffs die Silbernitratlösung vertrocknet und damit weniger wirksam geworden wäre.

Dann ging der Wasserstoff durch eine Waschflasche und hierauf durch einen Geißler'schen Kaliapparat, die beide mit einer wöchentlich zu erneuernden alkalischen Pyrogallollösung[1]) gefüllt waren, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen. Mittels eines T-Stücks wurde der Gasstrom geteilt und in $G_1$ und $G_2$ eingeleitet. Für $G_3$ wurde der Wasserstoff auf elektrolytischem Wege kontinuierlich erzeugt durch Zersetzung von etwa 6n-Natronlauge in dem von H. Koelsch[2]) angegeben Apparate.

Infolge der automatischen Regulierung bedarf diese Art der Wasserstoffentwicklung kaum einer Wartung. Jede Woche muß nur etwas Wasser hinzugefügt werden, um das verbrauchte zu ersetzen, da

[1]) Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 3. Aufl. (1905.) Bd. II, S. 535.

[2]) Beiträge zur Kenntnis des Indiums, Dissertation Münster i. W. 1909, S. 36.

sonst unter Umständen der Druck zu gering wird. Der auf diese Weise erzeugte Wasserstoff ist natürlich noch nicht absolut rein, er enthält noch merkliche Mengen Sauerstoff, der teils durch Diffusion, teils in Form feiner Bläschen von der Anode zur Kathode gelangt. Er bedarf also noch einer Reinigung. Für die Normal-Elektrode ist es ja sehr wesentlich, daß der Wasserstoff völlig rein ist, wenn man keine Störungen durch falsche Potentiale erhalten will. Die Entfernung des Sauerstoffs durch glühendes Kupfer oder schwach erwärmten Palladiumasbest, wie sie Koelsch bewirkte, war in unsrem Falle nicht angebracht, da der Apparat Tag und Nacht ununterbrochen länger als ein Jahr in Betrieb bleiben mußte. Da es sich um nur langsame Gasströme handelte, wurde zur Absorption des Sauerstoffs Pyrogallol verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das Gas in drei hintereinander geschalteten Waschapparaten durch die oben erwähnte Pyrogallol-Lösung gereinigt und so unbedingt von jeder Spur Sauerstoff befreit. Die alkalische Pyrogallat-Lösung wurde jede Woche durch frische Lösung ersetzt; dann war mit Gewißheit dauernd auf zuverlässige Wirkung zu rechnen. Der zu reinigende Wasserstoff strich zunächst durch zwei Waschflaschen und dann durch einen Geißlerschen Kaliapparat; alle drei Gefäße enthielten die gleiche Pyrogallollösung. Damit kein Alkali zur Normalelektrode gelangte, war hinter den Kaliapparat ein mit reiner Watte verstopftes U-Rohr geschaltet, das Laugennebel vollkommen zurückhielt. Hinter diesem U-Rohr war ferner ein Präzisionshahn angebracht, der eine Feinregulierung des Wasserstoffstromes gestattete. War die Luft einmal aus dem Gefäß verdrängt, so genügte eine Geschwindigkeit von einer Blase in 3 Sekunden.

Der ganze Zersetzungsapparat stand in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten, dessen Temperatur durch einen Thermoregulator auf 25° konstant gehalten wurde. Die Stabilität des immerhin leicht zerbrechlichen Apparates war durch eine einfache Vorrichtung wesentlich erhöht worden. Ein Kupferblech war auf der Oberseite mit drei für die Gefäße $G_1$, $G_2$, $G_3$ passenden Tüllen versehen, in welche der Apparat hineingesetzt wurde. Auf der Unterseite des Bleches waren vier Füße aus demselben Material angelötet, die ein bequemes Aufstellen und vor allem ein gleichmäßiges Erwärmen im Thermostaten gestatteten. An den Schmalseiten dieses Statives waren zwei starke Kupferbügel drehbar befestigt, an denen der Apparat leicht aus dem gefüllten Thermostaten herausgehoben werden konnte.

Die Schaltung war folgendermaßen angeordnet. (s. Fig. 2). Der Hauptstromkreis führte vom Zinkpol über einen Präzisionsstöpselrheostaten $W_1$ (von 0,01-4000 Ohm) nach $E_1$. Er diente zum Aufladen der Platinelektrode $E_1$. Es stellte sich nämlich heraus, daß für eine direkte Beladung der Versuchselektrode $E_2$ vom Zink aus bei geringen Ueberspannungen sehr große Widerstände erforderlich gewesen wären. Diese Unannehmlichkeit wurde dadurch umgangen, daß eine Nebenschlußmethode angewendet wurde, indem die Versuchselektrode $E_2$ indirekt, nämlich von $E_1$ aus, aufgeladen wurde.

Der Nebenstromkreis wurde von einem kleinen Widerstand (meistens 10 Ohm) abgezweigt, ging dann durch den Widerstand $W_4$ (10000 40000 Ohm) und führte über einen weiteren Widerstand $W_2$ (Dekadenwiderstand, Gesamtbetrag 1000 Ohm) zur Messelektrode $E_2$.

Zu einem entsprechend gewählten Teile von $W_2$ liegt das Millivoltmeter M (von Siemens & Halske) im Nebenschluß und dient hier als Strommesser. Bevor der Strom zum Millivoltmeter geht, passiert er noch die Wippe $X_1$.

Um das gewünschte Potential an $E_2$ zu erhalten, kann $W_1$, $W_2$, $W_4$ und die Abzweigungsstelle für den Nebenstromkreis geändert werden. In allen untersuchten Fällen genügte immer eine Aenderung von $W_1$, $W_4$ und der Abnahmestelle. $W_2$ wurde überhaupt nicht geändert. Nur in einigen wenigen Fällen, bei höheren Ueberspannungen, wurde die Elektrode $E_2$ direkt in den Hauptstromkreis gelegt, weil sich im Nebenschluß nicht genügend unedle Potentiale erreichen ließen. Zur Bestimmung des Potentials der Meßelektrode gegen die Wasserstoffelektrode diente das Kompensationsverfahren. Den erforderlichen Kompensationsstrom lieferte ein Akkumulator A, der unter Vorschaltung eines geeigneten Regulierwiderstandes $W_3$ an der Walzenbrücke B lag. Der Akkumulator lag ebenfalls an der Wippe $X_1$. War $X_1$ so gestellt, daß 1 mit 2 und 4 mit 5 verbunden waren, so diente das Millivoltmeter als Strommesser; war 2 mit 3 und 5 mit 6 verbunden, so konnte am Millivoltmeter die jeweilige Spannung des Akkumulators an der Brücke gemessen werden, indem die zwischen einem Brückenende und einer geeignet gewählten Stelle des Brückendrahtes herrschende Spannung am Millivoltmeter abgelesen wurde. Der zu kompensierende Strom ging von $E_2$ durch den Stromwender $X_2$ zur Walze B, von da durch den Schlüssel S zum Spiegelgalvanometer Ga (der Land- und Seekabelwerke Cöln-Nippes), welches stets als Nullinstrument diente. Vom Spiegelgalvanometer floß der Strom weiter durch einen Graphitvorschalt-

widerstand $W_3$ wieder zum Stromwender $X_2$ und von dort aus zur Normalelektrode H. Damit die Wasserstoffelektrode sich auf Normalpotential befand, diente zur Füllung der drei Gefäße in der Regel 2n-Schwefelsäure.

### 4. Gang eines Versuches.

Der Gang eines Versuches war folgender: Zunächst wurden alle drei Gefäße mit frischer Säure gefüllt, nachdem vorher der Wattebausch in dem weiten Verbindungsrohr erneuert worden war. Danach wurde die Elektrode eingesetzt. Dann wurde etwa zwei Stunden lang Wasserstoff in ziemlich schnellem Tempo hindurchgeleitet, um die Luft völlig zu verdrängen, sodaß der Apparat bezw. Säure und Elektroden sich in einer Atmosphäre aus reinem Wasserstoff befanden. Gegen Schluß des Einleitens wurde damit begonnen, die Versuchselektrode mit einem geeigneten Potential aufzuladen. Letzteres wurde so gewählt, daß eine reichliche Blasenentwicklung einsetzte. Inzwischen wurde eine bestimmte Spannung (0,04; 0,2; 0,4 Volt etc.) an die Walze gelegt und einige Zeit (meistens 10 bis 15 Minuten) gewartet, um zu kontrollieren, ob die Spannung konstant bliebe. Aus dem gleichen Grunde wurde auch der Akkumulator, besonders bei längerer Beobachtung, während der Messungen öfter kontrolliert.

Das Potential wurde zuerst in grösseren Sprüngen geändert, Potential, Stromstärke und Blasenzahl wieder gemessen; in dem Maße, wie die Blasenzahl sich verringerte, wurden die Sprünge kleiner gewählt. Vor jeder Messung bei einem neuen Potentialsprung wurde 5 Minuten (bei Palladium 10 Minuten) gewartet. Diese Wartezeit war ja wegen der Nachentwicklung, wie oben ausgeführt ist, erforderlich. Nach diesen 5 Minuten wurden die Blasen mit

Hilfe der Lupe gezählt und zwar je nach ihrer Zahl während 15 Sekunden oder 1 bis 2 Minuten. Die Stromstärke wurde am Millivoltmeter abgelesen und das Potential durch Drehen der Walze bis zur Einstellung des Galvanometers auf Stromlosigkeit bestimmt.

Beim nächsten Sprunge wurde unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wie vorher vorgegangen.

Hörte die Blasenentwicklung auf, so wurde die Versuchselektrode „gereizt", d. h. durch eine kurze Aufladung zu erheblich unedlerem Potential zur Blasenbildung veranlaßt. Dieses „Reizen" hatte den Erfolg, daß während des Potentialsprunges etwa verloren gegangene Gaskeime wieder nachgebildet wurden. Die Blasenentwicklung wurde als beendet betrachtet, wenn nach drei Messungen von je zwei Minuten Beobachtungsdauer sich keine Blasen mehr entwickelten. Unangenehm war die häufig recht verschiedene Größe der Blasen bei den einzelnen Messungsreihen, insofern nämlich, als durch die verschiedenartige Größe die Zahl natürlich auch beeinflusst wird. Wahrscheinlich ist dieses zum Teil auf die Vorbehandlung der Elektroden zurückzuführen, die je nach dem Grade ihrer Rauheit in der Blasengröße recht erhebliche Differenzen zeigten. Immerhin läßt sich durch Verlängerung der Auszählungszeit einer Vergrößerung der einzelnen Blasen und der damit Hand in Hand gehenden Verringerung ihrer Zahl Rechnung tragen, sodaß der Punkt des Aufhörens der Entwicklung praktisch unbeeinflußt blieb. Die Erzeugung völlig identischer Elektroden mit rauher Oberfläche ist so gut wie ausgeschlossen; es mußte die erwähnte Unannehmlichkeit also wohl oder übel mit in Kauf genommen werden. Die Schwierigkeiten, welche der Beobachtung des Endes der Gasentwicklung an glatten Oberflächen entgegenstanden, sind schon erwähnt worden,

und ebenso das Verfahren, das gestattete trotzdem die Ueberspannung zu bestimmen. Auch bei rauhen Oberflächen ergaben sich mitunter ähnliche Schwierigkeiten bei der Blasenbildung, wenngleich auch nicht in dem Maße, wie bei glatten Elektroden.

Damit die erhaltenen Werte nicht als Zufallswerte angesehen werden können, wurden von jeder Elektrodenart immer mehrere Messungsreihen unter möglichster Einhaltung der gleichen Bedingungen, aber mit frischen Elektroden, ausgeführt, sodaß gleichzeitig dadurch die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte bewiesen ist.

Nach Beendigung einer Messungsreihe wurden die Versuchselektroden abgebeizt, um den besonders präparierten Ueberzug zu entfernen, frisch elektrolytisch überzogen, gründlich ausgewaschen, kathodisch polarisiert (etwa 2 Stunden lang mit 2 Volt Spannung in verdünnter Schwefelsäure, Anode eine glatte Platinspirale), und der Apparat frisch beschickt.

Bei diesen Versuchen wurde gefunden, daß, abgesehen vom Silber, die meisten Werte sich recht genau bestimmen und gut reproduzieren lassen. Die Schwierigkeit beim Silber bestand hauptsächlich darin, eine genügend rauhe und doch fest haftende Oberfläche zu erzielen. Es zeigt sich nämlich, daß sich die angewandten Metallelektroden nur durch Elektrolyse von reinen Metallsalzen (nicht Komplexen) in für die Messungen geeigneter Weise überziehen ließen. Bei Anwendung von komplexen Metallverbindungen für den Ueberzug ergaben sich ganz abweichende Ueberspannungswerte: in einem Fall war es sogar unmöglich, selbst bei den höchsten in der gewählten Versuchsanordnung erreichbaren Potentialen, überhaupt eine Blasenbildung zu erzielen. Es trat dies beim Silber ein, als zur galvanischen Versilberung eine Lösung von Kaliumsilbercyanid angewandt worden war.

## 5. Die Ergebnisse der Messungen mit verschiedenem Elektrodenmaterial.

### A. Rauhe Kathoden.

#### a. Platin (platiniert).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure. Als Platinierungsflüssigkeit diente eine mit reiner Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure (1:30). Beim Platin und allen übrigen Metallen wurden möglichst geringe Stromdichten zum Ueberziehen angewandt, damit die Oberfläche genügend festhaftete; durch zu hohe Stromdichten wurde sie zu locker. Der eingeschaltete Widerstand wurde so lange reguliert, bis an der Kathode eine schwache Gasentwicklung einsetzte. Der angewandte Platindraht war von W. C. Heraeus als chemisch reines Platin bezogen. Seine Dicke betrug 0,5 mm.

Tabelle 3.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) (Volt) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $2^{15}$ | 0,001370 [1]) | 3 in 1′ | 3,52 |
| $2^{20}$ | 0,000344 | 2 in 1′ | 3,20 |
| $2^{25}$ | 0,000022 | 1 in 1′ | 3,16 |
| $2^{30}$ | 0,000010 | 1 in 1′ | 3,12 |
| $2^{35}$ | 0,000000 | 1 in 1′ | 3,12 |
| $2^{40}$ | „ [2]) | 1 in 1′ | 3,12 |
| $2^{45}$ | „ | 1 in 1′ | 2,84 |
| $2^{50}$ | „ | 2 in 1′ | 2,84 |
| $2^{55}$ | „ | 1 in 1′ | 2,76 |
| $3^{00}$ | „ | 1 in 1′ | 2,76 |

[1]) An den Enden der Walze lagen 0,04 Volt. Es konnten also (bei 20 Windungen) noch 0,000002 Volt geschätzt werden.

[2]) Obwohl hier der Widerstand im Hauptstromkreis fortlaufend in demselben Sinne geändert wurde, wie vorher, wurde doch keine meßbare Potentialänderung bei weiterer Annäherung an den Endpunkt mehr beobachtet.

Fortsetzung von Tabelle 3.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) (Volt) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{05}$ | 0,000000 | 0 in 1′ | 2,64 |
| $3^{10}$ | „ | 1 in 1′ | 2,64 |
| $3^{15}$ | „ | 1 in 1′ | 2,64 |
| $3^{20}$ | „ | 0 in 1′ | 2,40 |
| $3^{25}$ | „ | 1 in 1′ | 2,40 |
| $3^{30}$ | „ | 0 in 1′ | 2,40 |
| $3^{35}$ | „ | 0 in 2′ | 2,40 |
| $3^{40}$ | „ | 1 in 2′ | 2,08 |
| $3^{45}$ | „ | 0 in 2′ (gereizt) | 2,08 |
| $3^{50}$ | „ | 0 in 2′ „ | 2,08 |
| $4^{00}$ | „ | 0 in 2′ „ | 2,08 |

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit seien noch von zwei anderen Messungsreihen die „Grenzwerte“ (s. S. 29 unten) angegeben; da es ja nur auf diese ankommt, ist die ausführliche Wiedergabe der ganzen Reihen als überflüssig unterlassen.

Tabelle 4.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{15}$ bis | dauernd sehr nahe | fallend von | fallend von |
| $2^{15}$ | 0,000000 | 20 in 1′ bis 1 in 1′ | 3,36 auf 1,20 |
| $2^{15}$ | 0,000000 | 1 in 1′ | 1,20 |
| $2^{20}$ | „ | 0 in 1′ | 1,20 |
| $2^{25}$ | „ | 0 in 1′ | 1,20 |
| $2^{35}$ | „ | 0 in 1′ | 1,20 |

Tabelle 5.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{20}$ bis | fallend von | fallend von | fallend von |
| $5^{00}$ | 0,00422 bis 0,000000 | 16 in 1′ bis 2 in 1′ | 4,84 bis 3,12 |
| $4^{00}$ | 0,000000 | 2 in 1′ | 3,12 |
| $4^{05}$ | „ | 0 in 1′ | 2,88 |
| $4^{10}$ | „ | 1 in 1′ | 2,96 |
| $4^{15}$ | „ | 0 in 1′ | 2,80 |
| $4^{20}$ | „ | 0 in 1′ | 2,84 |

In den vorstehenden Tabellen sind eingetragen die Versuchszeit, aus der zugleich die Wartezeit nach jeder Potentialänderung zu ersehen ist, das Potential $\varepsilon_h$ der Versuchselektrode (elektromotorische Kraft der Kette: Versuchselektrode-Normal-Elektrode, und zwar positiv gerechnet, wenn die Versuchselektrode negativer Pol war)[1]) in Volt, die Blasenzahl nach Erreichung konstanter Entwicklungsgeschwindigkeit, sowie endlich die Stromstärke. Letztere ist in Millionstel Ampère angegeben. Das Millivoltmeter mit 453 Ohm Eigenwiderstand lag überall zu einem Teilwiderstand von $W_2$ im Betrage von 500 Ohm parallel. Diese Schaltung wurde in allen Versuchsreihen beibehalten. Bei vielen Versuchen wurde auch die Größe der Versuchselektrode variiert; insbesondere bei platiniertem Platin wurden teils relativ lange (0,5 bis 1 cm) Drähte, teils solche Elektroden angewendet, die dicht am Glas abgeschliffen waren. Der Wert der Ueberspannung wurde dadurch, wie zu erwarten, nicht erkennbar beeinflußt. Die Stromstärken fielen etwas verschieden aus; doch ist ein bestimmter gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Elektrodengröße und Stromstärke nicht nachzuweisen gewesen. Die Stromstärken waren überhaupt im Gegensatz zu den Ueberspannungen schlecht reproduzierbar.

Bei allen folgenden Messungsreihen werden nur noch die Ergebnisse der Messungen in der Nähe des Endpunktes der Gasentwicklung (die Grenzwerte) aufgeführt werden, da die Wiedergabe des gesamten Versuchsmaterials unnötig viel Platz in Anspruch nehmen würde.

[1]) Siehe Fußnote Seite 16.

## b. Gold. (vergoldet).

Elektrolyt: m-n-Schwefelsäure.

Der elektrolytische Ueberzug wurde in der beim Platin angegebenen Weise hergestellt. Zum Vergolden (der Ueberzug hatte eine braun-schwarze Farbe) diente eine mit reiner Salzsäure angesäuerte Lösung von Goldchlorid (1:30). Der angewandte Draht hatte eine Dicke von 0,5 mm. Er war von der Deutschen Gold- & Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a/Main als chemisch reines Gold (Feingold) bezogen worden.

Tabelle 6.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp. |
|---|---|---|---|
| $2^{35}$ | 0,02436 | 12 in 1′ | 5,48 |
| $2^{40}$ | 0,02094 | 7 in 1′ | 4,80 |
| $2^{45}$ | 0,01962 | 5 in 1′ | 4,40 |
| $2^{50}$ | 0,01873 | 5 in 1′ | 4,20 |
| $3^{05}$ | 0,01658 | 2 in 1′ | 3,52 |
| $3^{10}$ | 0,01607 | 0 in 2′ (ger.) [1] | 3,20 |
| $3^{15}$ | 0,01529 | 0 in 2′ „ | 3,00 |

Tabelle 7.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{25}$ bis $5^{50}$ | fallend von 0,04165 bis 0,01754 | fallend von zahlreich bis 1 in 1′ | fallend von größer als 72,00 bis 10,08 |
| $5^{50}$ | 0,01754 | 1 in 1′ | 10,08 |
| $5^{55}$ | 0,01724 | 1 in 1′ | 9.40 |
| $6^{00}$ | 0.01647 | 0 in 1′ | 8,72 |
| $6^{05}$ | 0,01605 | 0 in 2′ | 8,20 |

[1]) bedeutet „gereizt“.

### c. Silber (versilbert).

Elektrolyt: m-n-Schwefelsäure.

Zum Versilbern diente eine mit Salpetersäure angesäuerte, sehr verdünnte Lösung von reinem Silbernitrat. Das Silber wurde durch einen ganz schwachen und nur kurze Zeit andauernden Strom als schwammiger Ueberzug auf der Versuchselektrode abgeschieden. Beim Herausheben aus der Versilberungslösung und beim Polarisieren mußte die äußerste Vorsicht gebraucht werden, um den nur schlecht haftenden Ueberzug nicht zu zerstören. Der angewandte Draht von 0,5 mm Dicke war von Kahlbaum-Berlin als chemisch reines Silber geliefert.

Tabelle 8.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{55}$ | 0,12210 | 8 in 1′ | 11,68 |
| $4^{10}$ | 0,09812 | 2 in 1′ (ger.) | 8,00 |
| $4^{15}$ | 0,09806 | 1 in 1′ „ | 7,20 |
| $4^{20}$ | 0,09802 | 3 in 1′ | 6,00 |
| $4^{25}$ | 0,09802 | 0 in 2′ | 5,20 |
| $4^{30}$ | 0,09801 | 0 in 2′ | 4,48 |
| $4^{35}$ | 0,09797 | 0 in 2′ | 3,96 |

Tabelle 9.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $2^{00}$ | 0,10755 | ?(Blasen sitzen fest) | 4,76 |
| $2^{05}$ | 0,09693 | 1 bis 2 in 1′ | 4,48 |
| $2^{10}$ | 0,09650 | 1 in 1′ | 4,40 |
| $2^{15}$ | 0,09498 | 0 in 1′ | 4,36 |
| $2^{20}$ | 0,09028 | 0 in 1′ | 4,44 |

Tabelle 10.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $1^{10}$ bis $1^{35}$ | fallend von 0,13055 bis 0,09961 | fallend von? (Blasen sitzen fest) bis 1 in 1′ | fallend von 24,32 bis 23,20 |
| $1^{35}$ | 0,09961 | 1 in 1′ | 23,20 |
| $1^{40}$ | 0,09931 | 0 in 1′ | 22,80 |
| $1^{45}$ | 0.09925 | 0 in 1′ | 22,68 |
| $1^{50}$ | 0,09854 | 0 in 1′ | 22,48 |

## d. Kupfer (verkupfert).

Elektrolyt: m-n-Schwefelsäure.

Zum Verkupfern (4 Volt Spannung) diente eine saure Lösung von reinem Kupfersulfat. Die Kupfersulfatlösung war hergestellt durch anodische Auflösung von chemisch reinem Kupferdraht in verdünnter Schwefelsäure. Der angewandte Kupferdraht von 0,5 mm Dicke war von Kahlbaum als elektrolytisches Kupfer bezogen.

Tabelle 11.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $8^{30}$ | 0,19409 | zahlreich | größer als 72,00 |
| $8^{35}$ | 0,18711 | „ | 72,00 |
| $8^{40}$ | 0,17095 | 15 in 15″ | 42,80 |
| $8^{45}$ | 0,15479 | 11 in 1′ | 12,40 |
| $8^{50}$ | 0,13930 | 0 in 1′ | 8,40 |
| $9^{00}$ | 0,13689 | 1 in 2′ | 7,00 |
| $9^{05}$ | 0,13631 | 0 in 2′ (ger.) | 6,40 |
| $9^{10}$ | 0,13475 | 0 in 2′ | 6,32 |

Tabelle 12.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $12^{35}$ bis | fallend von größer als 0,2 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von größer als 72,00 bis |
| $1^{00}$ | 0,13848 | 4 in 2′ | 8,76 |
| $1^{05}$ | 0,13249 | 1 in 1′ (ger.) | 7,28 |
| $1^{10}$ | 0,12100 | 0 in 2′ | 7,20 |
| $1^{15}$ | 0,11300 | 0 in 1′ | 3,60 |

Tabelle 13.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{30}$ bis | fallend von größer als 0,2 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 20,88 bis |
| $9^{50}$ | 0,14616 | 1 in 1′ (ger.) | 5,00 |
| $9^{55}$ | 0,13913 | 2 in 1′ | 5.04 |
| $10^{00}$ | 0,13610 | 0 in 2′ | 4,80 |
| $10^{05}$ | 0,13610 | 2 in 2′ (ger.) | 5,20 |
| $10^{10}$ | 0,13292 | 0 in 2′ „ | 4,12 |
| $10^{15}$ | 0,12649 | 0 in 2′ | 3,76 |

e. Palladium (mit Palladium überzogen).

Elektrolyt m—n—Schwefelsäure.

Zum Ueberziehen diente eine salzsaure Lösung von Palladiumchlorür, die durch anodisches Auflösen des Metalls hergestellt war. Das Palladium hatte Herr Professor Thiel mir zur Verfügung gestellt. Der angewandte Draht (Kahlbaum-Präparat) hatte eine Dicke von 0,75 mm.

Tabelle 14.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{10}$ | 0,004944 | 20 in 1′ | 4,00 |
| $4^{20}$ | 0,003584 | 12 in 1′ | 3,00 |
| $4^{30}$ | 0,002462 | 7 in 1′ | 2,76 |

Fortsetzung von Tabelle 14.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{40}$ | 0,000616 | 4 in 1′ | 2,44 |
| $4^{50}$ | 0,000000 | 2 in 1′ | 2,40 |
| $5^{00}$ | „ | 1 in 2′ | 2,32 |
| $5^{10}$ | „ | 0 in 2′ | 2,24 |
| $5^{20}$ | „ | 0 in 2′ | 2,08 |
| $5^{30}$ | „ | 0 in 2′ | 1,92 |

Tabelle 15.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp. |
|---|---|---|---|
| $3^{45}$ bis | fallend von 0,013378 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 52,00 bis |
| $4^{45}$ | 0,005926 | 7 in 15″ | 9,28 |
| $5^{05}$ | 0,001622 | 8 in 1′ | 2,44 |
| $5^{15}$ | 0,000000 | 2 in 1′ | 1,92 |
| $5^{25}$ | „ | 0 in 2′ | 1,80 |
| $5^{35}$ | „ | 0 in 1′ | 1,56 |

Tabelle 16.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{20}$ bis | fallend von 0,007564 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 61,72 bis |
| $12^{30}$ | 0,000996 | 4 in 1′ | 12,04 |
| $12^{45}$ | 0,000000 | 0 in 1′ | 3,20 |
| $1^{00}$ | „ | 0 in 1′ | 3,20 |

Wegen der langen Nachentwicklung wurde beim Palladium die Wartezeit auf 10 Minuten ausgedehnt. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß dann jede Nachentwicklung aufgehört hatte; außerdem war die Elektrode sowohl nach oben wie nach unten hin sehr stark verkürzt worden. Sie endete nach unten hin etwa 2 mm unter dem Gummistopfen. Auf diese Weise wurde vermieden, daß viel Wasserstoff vom

Palladium gelöst wurde; die Länge der Elektrode über dem Stopfen betrug etwa 2 mm.

### f. Nickel (vernickelt).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Zum Vernickeln diente Nickelsalz aus reinem Nickel, das auf einer Platinelektrode aus einer Lösung von reinem Nickel-Ammoniumsulfat (kobaltfrei von Kahlbaum) elektrolytisch niedergeschlagen war und vor dem Gebrauch gründlich ausgewaschen wurde. Der Nickeldraht stammte aus dem hiesigen chemischen Institut und hatte eine Dicke von 0,5 mm.

Tabelle 17.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{35}$ | größer als 0,2 | zahlreich | 19,68 |
| $9^{40}$ | 0,15878 | 4 in 1′ | 3.40 |
| $9^{45}$ | 0.15028 | 2 in 2′ | 2,72 |
| $9^{50}$ | 0,14148 | 2 in 1′ (ger.) | 2,08 |
| $9^{55}$ | 0,13962 | 2 in 1′ | 2,32 |
| $10^{00}$ | 0,13782 | 1 in 2′ | 2,24 |
| $10^{05}$ | 0,13751 | 0 in 2′ (ger.) | 2,20 |
| $10^{10}$ | 0,13712 | 0 in 2′ | 2,08 |

Tabelle 18.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp. |
|---|---|---|---|
| $3^{40}$ bis | fallend von 0,24500 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 30,00 bis |
| $3^{55}$ | 0,13827 | 3 in 1′ | 2,00 |
| $4^{00}$ | 0,13775 | 3 in 2′ | 1,60 |
| $4^{10}$ | 0,13770 | 1 in 1′ | 1,02 |
| $4^{15}$ | 0,13770 | 0 in 1′ | 1,00 |
| $4^{20}$ | 0,13765 | 0 in 2′ | 1,00 |

Tabelle 19.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{20}$ bis | fallend von 0,21895 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 15,80 bis |
| $10^{45}$ | 0,13775 | 1 in 1′ | 0,56 |
| $10^{50}$ | 0,13775 | 1 in 1′ | 0,44 |
| $10^{55}$ | 0,13770 | 0 in 1′ | 0,36 |
| $11^{00}$ | 0,13765 | 0 in 1′ | 0,24 |

g. Indium (elektrolytisch angeätzter Krystall).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Ein Indiumkrystall wurde an einen Kupferdraht angelötet und die Lötstelle durch käufliche Kautschuklösung vom Elektrolyten isoliert. Auch das Indium verdanke ich Herrn Professor Thiel. Das Metall wurde vor jeder Versuchsreihe mit reiner rauchender Salzsäure vorsichtig abgebeizt und ebenso wie die anderen Metalle kathodisch polarisiert. Durch das Abbeizen mit rauchender Salzsäure war die Oberfläche der Elektrode ziemlich rauh geworden, sodaß sie einer elektrolytisch überzogenen Oberfläche gleichwertig gelten durfte.

Tabelle 20.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{40}$ | 0,55444 | Blasen sitzen fest | 10,76 |
| $4^{45}$ | 0,54542 | „ | 14,44 |
| $4^{55}$ | 0,53748 | „ | 10,96 |
| $5^{05}$ | 0,52964 | „ | 9,52 |
| $5^{10}$ | 0,52608 | 0 in 1′ | 8,48 |
| $5^{20}$ | 0,49652 | „ | 6,80 |

Tabelle 21.

| Zeit | Potential ($\pi_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $11^{30}$ bis | fallend von 0,56500 bis | Blasen sitzen fest | fallend von 15,80 bis |
| $11^{40}$ | 0,54688 | „ | 9,16 |
| $11^{45}$ | 0,54108 | „ | 8,00 |
| $11^{50}$ | 0,53428 | 0 in 1′ | 7,36 |
| $11^{55}$ | 0,52248 | „ | 5,64 |

h. Eisen (elektrolytisch angeätzt).

Das Eisen war chemisch rein und auf elektrolytischem Wege erzeugt. Die Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G. in Leipzig-Sellerhausen hatten mir liebenswürdigerweise eine ausreichende Menge des Metalls zur Verfügung gestellt. Da das Eisen nur in Form von dünnem Blech zu haben war, so wurde von dem ganz weichen Material ein schmaler Streifen abgeschnitten, dieser dann nochmals in der Mitte der Länge nach durchgekniffen und durch vorsichtiges Aufeinanderhämmern eine Art Draht hergestellt, der sich für den vorliegenden Zweck recht gut eignete.

Die Ueberspannung an Eisen ist bisher nur in Natronlauge untersucht worden; es wurde nun der Versuch gemacht, auch in sauren Lösungen Messungen auszuführen. Hier wie in alkalischen Lösungen ergaben sich beachtenswerte Resultate, die für die Bewertung der Bestimmungen am Eisen von Wichtigkeit sind.

Zunächst wurden Versuche mit Schwefelsäure angestellt. Das reine Eisen löste sich in m-n-Schwefelsäure, wenn auch langsam, so doch unter sichtbarer Wasserstoffentwicklung auf. Auch durch Zusatz von Ferrosulfat konnte das Eigenpotential der Elektrode nicht unter den Wert der Ueberspannung herabgedrückt,

die Selbstauflösung also nicht verhindert werden. Anodische Beladung ergab erhebliche Störungen, konnte also ebenfalls nicht in Frage kommen. Aus diesem Grunde mußten viel schwächer saure sowie alkalische Lösungen angewendet werden. In allen Fällen befand sich die Wasserstoff-Normalelektrode in demselben Elektrolyten wie die Versuchselektrode. Die Elektrode wurde nicht elektrolytisch mit Eisen überzogen, sondern kurze Zeit in verdünnter Schwefelsäure anodisch, dann wieder kathodisch polarisiert, wodurch ihre Oberfläche genügend rauh wurde.

α) Elektrolyt 1 n-Kalilauge.

Tabelle 22.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{10}$ | 0,11482 | 6 in 1′ | größer als 72,00 |
| $10^{15}$ | 0,11143 | 6 in 1′ | 72,00 |
| $10^{20}$ | 0,09749 | 3 in 1′ | 52,80 |
| $10^{25}$ | 0,08643 | 4 in 2′ | 43,68 |
| $10^{30}$ | 0,07969 | 2 in 2′ | 38,72 |
| $10^{35}$ | 0,07862 | 4 in 2′ | 36,00 |
| $10^{45}$ | 0,07837 | 3 in 1′ | 33,96 |
| $10^{50}$ | 0,07572 | 1 in 2′ | 31,60 |
| $10^{55}$ | 0,07445 | 0 in 2′ | 30,44 |
| $11^{00}$ | 0,07567 | 0 in 2′ | 25,32 |

Tabelle 23.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $12^{55}$ bis | fallend von 0,13220 bis | fallend von 5 in 1′ bis | fallend von 27,20 bis |
| $1^{35}$ | 0,08012 | 4 in 1′ | 19,84 |
| $1^{40}$ | 0,07860 | 1 in 1′ | 16,00 |
| $1^{45}$ | 0,07603 | 1 in 1′ | 16,60 |
| $1^{50}$ | 0,07563 | 0 in 2′ | 16,32 |
| $1^{55}$ | 0,07433 | 0 in 2′ | 16,24 |

β) Elektrolyt 1 n-Natronlauge.

Tabelle 24.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{20}$ | 0,13868 | 5 in 1′ | 19,52 |
| $4^{25}$ | 0,11919 | 5 in 1′ (ger.) | 16,12 |
| $4^{35}$ | 0,10543 | 3 in 1′ | 15,68 |
| $4^{40}$ | 0,10118 | 2 in 1′ | 15,28 |
| $4^{45}$ | 0,09200 | 1 in 1′ | 12,40 |
| $4^{50}$ | 0,08805 | 1 in 2′ (ger.) | 11,56 |
| $4^{55}$ | 0,08570 | 1 in 2′ | 12,72 |
| $5^{00}$ | 0,08514 | 0 in 2′ | 12,60 |
| $5^{05}$ | 0,07315 | 0 in 2′ | 12,48 |

Tabelle 25.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{00}$ | 0,08868 | 1 in 1′ | 69,64 |
| $3^{05}$ | 0,08751 | 0 in 1′ (ger.) | 65,64 |
| $3^{10}$ | 0,08660 | 0 in 1′ | 61,20 |

γ) Elektrolyt ca. $1^1/_3$ n-Lithiumhydroxyd.
(10 g LiOH gelöst in 300 g $H_2O$)

Tabelle 26.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{30}$ | 0,07742 | 5 in 1′ | 30,40 |
| $10^{35}$ | 0,07616 | 1 in 1′ (ger.) | 31,60 |
| $10^{40}$ | 0,06709 | 2 in 1′ „ | 31,60 |
| $10^{50}$ | 0,06368 | 1 in 1′ „ | 30,12 |
| $10^{55}$ | 0,05989 | 1 in 1′ „ | 28,20 |
| $11^{00}$ | 0,05489 | 0 in 2′ | 29,44 |
| $11^{05}$ | 0,05232 | 0 in 2′ | 29,20 |

Tabelle 27.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{10}$ | 0,05713 | 2 in 1′ (ger.) | 27,68 |
| $9^{20}$ | 0,05222 | 0 in 1′ „ | 26,52 |
| $9^{25}$ | 0,05057 | 0 in 2′ | 26,04 |

δ) Elektrolyt 2 n-Essigsäure + 5 n-Natriumacetat.

Tabelle 28.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $11^{00}$ | 0,19452 | 4 in 1′ | 6,80 |
| $11^{05}$ | 0,18015 | 4 in 1′ (ger.) | 5,92 |
| $11^{10}$ | 0,16918 | 2 in 1′ | 5,04 |
| $11^{15}$ | 0,16143 | 2 in 1′ (ger.) | 4,08 |
| $11^{20}$ | 0,15027 | 2 in 1′ | 2,80 |
| $11^{25}$ | 0,14245 | 1 in 1′ | 3,28 |
| $11^{30}$ | 0,13828 | 2 in 2′ | 2,08 |
| $11^{35}$ | 0,13255 | 1 in 2′ | 1,72 |
| $11^{40}$ | 0,12753 | 1 in 2′ | 1,28 |
| $11^{45}$ | 0,12420 | 0 in 2′ | 0,80 |
| $11^{50}$ | 0,11934 | 0 in 1′ | 0,00 |

Tabelle 29.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp. |
|---|---|---|---|
| $4^{10}$ bis | fallend von 0,18517 bis | fallend von 5 in 1′ bis | fallend von 8,90 bis |
| $4^{45}$ | 0,13219 | 1 in 1′ | 2,44 |
| $4^{50}$ | 0,12950 | 1 in 2′ | 2,16 |
| $4^{55}$ | 0,12700 | 0 in 2′ | 2,00 |
| $5^{00}$ | 0,12243 | 0 in 1′ | 1,32 |

ε) Elektrolyt 2 n-Essigsäure + 5 n-Kaliumacetat.

Tabelle 30.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{15}$ | größer als 0,2 | 3 in 1′ | 21,40 |
| $10^{20}$ | „ | 2 in 1′ (ger.) | 16,44 |
| $10^{25}$ | 0,19906 | 1 in 1′ „ | 14,68 |
| $10^{30}$ | 0,19559 | 2 in 1′ „ | 10,00 |
| $10^{35}$ | 0,18885 | 2 in 1′ „ | 9,92 |
| $10^{40}$ | 0,18574 | 2 in 1′ „ | 7,16 |
| $10^{45}$ | 0,18198 | 2 in 2′ „ | 6,08 |
| $10^{55}$ | 0,17029 | 0 in 2′ „ | 6,00 |
| $11^{00}$ | 0,15567 | 0 in 2′ „ | 2,60 |

ζ) Elektrolyt m-n-primäres Kaliumphosphat.

Tabelle 31.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $1^{10}$ | größer als 0,2 | 5 in 1′ | 15,40 |
| $1^{15}$ | 0,14858 | 2 in 1′ (ger.) | 11,64 |
| $1^{25}$ | 0,14512 | 0 in 2′ „ | 9,40 |
| $1^{35}$ | 0,12214 | 2 in 1′ „ | 8,08 |
| $1^{40}$ | 0,12183 | 0 in 1′ „ | 7,28 |
| $1^{45}$ | 0,11837 | 0 in 2′ „ | 6,68 |
| $1^{50}$ | 0,11123 | 0 in 2′ „ | 5,96 |

Tabelle 32.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{55}$ | 0,12095 | 1 in 1′ (ger.) | 9,08 |
| $10^{00}$ | 0,12073 | 0 in 1′ „ | 7,64 |
| $10^{05}$ | 0,10018 | 0 in 1′ „ | 6,80 |
| $10^{10}$ | 0,09705 | 0 in 1′ „ | 7,12 |

Die Tabellen 25, 27 und 32 sind nicht als Zusammenstellung der Grenzwerte, sondern als solche vollständiger Versuchsreihen zu betrachten.

## i. Kohle.

### Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Das Material, welches für die Messungen angewandt wurde, war Retortenkohle, wie sie für Bogenlampen verwendet wird. Es war bezogen von der Firma Gebrüder Siemens & Co., Lichtenberg b. Berlin. Die Dicke der Stäbe betrug ursprünglich 3 mm. Sie wurde durch vorsichtiges Abfeilen und Abschmirgeln auf etwa 1 mm verringert.

Tabelle 33.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $12^{30}$ | größer als 0,2 | 8 in 1′ | 17,24 |
| $12^{40}$ | 0,16728 | 5 in 1′ | 15,92 |
| $12^{45}$ | 0,15502 | 2 in 1′ | 12,08 |
| $12^{50}$ | 0,15246 | 1 in 1′ | 10,92 |
| $12^{55}$ | 0,15028 | „ | 10,80 |
| $1^{00}$ | 0,14603 | „ (ger.) | 10,76 |
| $1^{05}$ | 0,14491 | „ | 10,72 |
| $1^{15}$ | 0,14356 | „ | 10,16 |
| $1^{20}$ | 0,14292 | 1 in 2′ | 9,24 |
| $1^{25}$ | 0,14271 | 0 in 2′ (ger.) | 8,08 |
| $1^{35}$ | 0,14188 | 0 in 2′ | 7,64 |
| $1^{40}$ | 0,14052 | 0 in 2′ | 6,12 |

Tabelle 34.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{45}$ bis | fallend von größer als 0,2 bis | fallend von 6 in 1′ bis | fallend von 2,72 bis |
| $4^{20}$ | 0,14280 | 1 in 1′ | 1,12 |
| $4^{25}$ | 0,14265 | 0 in 1′ | 1,00 |
| $4^{30}$ | 0,14159 | 0 in 1′ | 1,00 |

## k. Graphit.

Als das am besten geeignete Material erschien ein ganz weicher Bleistift und zwar ein Koh-I-Noor 5B (von L. u. C. Hardtmuth).

### Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Tabelle 35.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{35}$ | 0,33996 | 8 in 1′ | 8,48 |
| $9^{45}$ | 0,33526 | 2 in 2′ | 6,88 |
| $9^{55}$ | 0,33464 | 1 in 1′ | 6,36 |
| $10^{00}$ | 0,33432 | 0 in 2′ | 6,16 |
| $10^{05}$ | 0,33420 | 0 in 2′ | 6,04 |
| $10^{15}$ | 0,33420 | 0 in 2′ | 6,00 |

Tabelle 36.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{30}$ bis | fallend von 0,34782 bis | fallend von 6 in 1′ bis | fallend von 10,88 bis |
| $4^{05}$ | 0,33640 | 1 in 2′ | 6,44 |
| $4^{15}$ | 0,33576 | 0 in 2′ | 6,32 |
| $4^{45}$ | 0,33502 | 0 in 2′ | 6,20 |
| $4^{55}$ | 0,33410 | 0 in 2′ | 6,00 |

## B. Glatte Kathoden.

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, spielt die Oberflächenbeschaffenheit bei diesem Phänomen eine nicht zu unterschätzende Rolle. Versuche ergaben, daß die Messungen an blanken Elektroden bedeutend ungenauer waren, und die Beobachtung durch das Festhaften der Blasen sehr erschwert wurde. Bei glatten Elektroden noch viel mehr als bei einzelnen rauhen, setzten sich nämlich die Wasserstoffblasen namentlich gegen Ende der Gasentwicklung auf der Kathode fest und umgaben sie nach einiger Zeit mit einem isolierenden Mantel von Wasserstoffgas, wodurch der Stromkreis unterbrochen wurde. Die besten Resultate wurden für blankes Platin erzielt und seien im folgenden mitgeteilt.

### a) Platin (blank).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Der Draht hatte eine Dicke von 0,5 mm. Er war als chemisch reines Platin von W. C. Heraeus bezogen.

Tabelle 37.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{45}$ | 0,16500 | 15 in 15″ | 40,96 |
| $9^{50}$ | 0,12642 | 15 in 1′ | 16,48 |
| $9^{55}$ | 0,10679 | 9 in 1′ | 9,92 |

Fortsetzung von Tabelle 37.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{00}$ | 0,09368 | Blasen sitzen fest | 6,88 |
| $10^{05}$ | 0,08650 | „ | 4,80 |
| $10^{10}$ | 0,08163 | „ | 4,00 |
| $10^{15}$ | 0,07999 | 0 Blasen | 3,64 |
| $10^{25}$ | 0,07730 | „ | 3,56 |
| $10^{30}$ | 0,07500 | „ (ger.) | 3,52 |

Tabelle 38.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{10}$ bis | fallend von 0,19969 bis | fallend (Blasen sitzen fest) | fallend von 28,36 bis |
| $10^{40}$ | 0,08902 | Blasen sitzen fest | 1,92 |
| $10^{45}$ | 0,08289 | „ | 1,20 |
| $10^{50}$ | 0,07940 | 0 Blasen | 1,04 |
| $10^{55}$ | 0,07885 | „ | 0,84 |

Tabelle 39.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{00}$ bis | fallend von 0,18020 bis | fallend von 8 in 1′ bis ? | fallend von 19,28 bis |
| $11^{15}$ | 0,08152 | Blasen sitzen fest | 0,80 |
| $11^{20}$ | 0,08022 | „ | 0,64 |
| $11^{25}$ | 0,07862 | 0 Blasen | 0,52 |
| $11^{30}$ | 0,07656 | „ | 0,44 |

### b) Gold (blank).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure.

Der angewandte Draht hatte eine Dicke von 0,5 mm. Er war von der Deutschen Gold- & Silberscheideanstalt, Frankfurt a. Main als Feingold bezogen.

Tabelle 40.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp. |
|---|---|---|---|
| $10^{40}$ | 0,25434 | Blasen sitzen fest | 8,40 |
| $10^{45}$ | 0,20390 | „ | 1,00 |
| $10^{55}$ | 0,17832 | 0 Blasen | <0,10 |

Tabelle 41.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{50}$ | größer als 0,2 | Blasen sitzen fest | 16,96 |
| $9^{55}$ | 0,17509 | 0 Blasen | 5,84 |
| $10^{00}$ | 0,15388 | „ | 3,56 |

## C. Die Wirkung einer Verunreinigung des Elektrodenmetalls.

Eine bedeutende Fehlerquelle für das platinierte Platin muß noch erwähnt werden. Zum Platinieren wurde nämlich in erster Zeit die von Lummer und Kurlbaum[1]) angegebene Platinierungsflüssigkeit benutzt. (1 Teil Platinchlorid, 30 Teile Wasser und 0,008 Teile Bleiacetat). Der Ueberzug wird zwar sehr schön, aber bei der Elektrolyse dieser Lösung wird sicherlich kein reines Platin abgeschieden, sondern es scheiden sich je nach der Stromdichte und der Dauer der Elektrolyse mehr oder weniger große Mengen Blei mit ab. So fallen denn die Werte einerseits zu hoch aus infolge des Bleigehalts, anderseits bedingt der offenbar veränderliche Bleigehalt des Platinschwarz eine Veränderlichkeit der gefundenen Ueberspannung. Diese Messungen sind gleichzeitig ein Beispiel für die große Empfindlichkeit der Ueberspannung gegenüber Verunreinigungen. Die Elektroden wurden genau in der gleichen Weise wie früher

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch d. praktischen Physik, 11. Aufl. (1910) S. 40.

behandelt; zum Platinieren diente jedoch die angegebene Lösung von Lummer und Kurlbaum. Der Elektrolyt war m-n-Schwefelsäure.

Tabelle 42.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{20}$ | 0,006560 | 13 in 1′ | 3,20 |
| $3^{25}$ | 0,006432 | 8 in 1′ | 3,20 |
| $3^{30}$ | 0,006176 | 4 in 1′ | 2,48 |
| $3^{40}$ | 0,005920 | 1 in 1′ | 2,32 |
| $3^{50}$ | 0,005770 | 1 in 1′ | 2,08 |
| $4^{00}$ | 0,005540 | 0 in 1′ | 1,92 |
| $4^{10}$ | 0,003400 | 0 in 1′ | 1,60 |
| $4^{15}$ | 0,003020 | 0 in 1′ (ger.) | 1,60 |

Tabelle 43.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $2^{10}$ bis | fallend von 0,003820 bis | fallend von 25 in 15″ bis | fallend von 4,24 bis |
| $2^{20}$ | 0,002352 | 8 in 1′ | 2,00 |
| $2^{30}$ | 0,001680 | 1 in 1′ (ger.) | 1,68 |
| $2^{35}$ | 0,001500 | 0 in 1′ | 1,52 |

Tabelle 44.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{20}$ bis | fallend von 0,006760 bis | fallend von 7 in 1′ bis | fallend von 15,28 bis |
| $10^{50}$ | 0,001624 | 1 in 1′ | 6,00 |
| $11^{00}$ | 0,000802 | 0 in 1′ | 4,48 |
| $11^{10}$ | 0,000020 | 0 in 1, | 3,60 |

Vergleicht man diese durch den Bleigehalt entstellten Werte mit den Ergebnissen an reinem Platin, so fällt die große Differenz zwischen den Werten der Tabelle 42 bis 44 unter sich und die Abweichung von dem mit reinem Platinschwarz erhaltenen Ergebnis deutlich ins Auge.

Ferner wurde untersucht, ob die Gegenwart von Zinksalzen im Elektrodenraum, besonders an der Kathode, Störungen verursachen konnte, denn es war ja leicht möglich, daß bei länger ausgedehnten Messungen kleine Mengen an der Anode gebildeten Zinksulfats trotz des Wattepfropfens von $G_1$ nach $G_2$ hinüberdiffundierten. Bei der großen Empfindlichkeit der Methode gegen kleine Verunreinigungen wäre dadurch eine schwer ins Gewicht fallende Fehlerquelle entstanden, da ja, wie schon bemerkt, minimale Verunreinigungen der Kathode ganz erhebliche Schwankungen in den Resultaten zur Folge haben können. Zu diesem Zweck wurden $G_1$, $G_2$ und $G_3$ mit der gleichen für Zinksulfat jedoch 0,01 m-n-Schwefelsäure beschickt und die Ueberspannung für reines (ohne Bleizusatz platiniertes) Platin gemessen. Die gefundene Erhöhung der Ueberspannung war Null oder nahezu gleich Null.

Folgendes sind die Ergebnisse:

Platin (platiniert), Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, für Zinksulfat 0,01 m-n.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|

Tabelle 45.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{05}$ | 0,004320 | zahlreich | 3,96 |
| $9^{10}$ | 0,003080 | 15—20 in 15″ | 3,20 |
| $9^{15}$ | 0,001940 | 6 in 1′ | 2,60 |
| $9^{20}$ | 0,001296 | „ | 2,48 |
| $9^{25}$ | 0,001200 | 4 in 1′ | 2,40 |
| $9^{30}$ | 0,000540 | „ | 2,32 |
| $9^{35}$ | 0,000020 | 1 in 1′ | 2,16 |
| $9^{40}$ | 0,000000 | 0 in 1′ | 2,00 |
| $9^{50}$ | 0,000000 | „ | 1,92 |

Tabelle 46.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp). |
|---|---|---|---|
| $11^{05}$ bis | fallend von 0,000810 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 19,60 bis |
| $11^{20}$ | 0,000000 | 2 in 1′ | 6,24 |
| $11^{25}$ | „ | 0 in 1′ | 5,16 |
| $11^{30}$ | „ | 0 in 2′ (ger.) | 4,40 |

Tabelle 47.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $9^{55}$ bis | fallend von 0,001328 bis | fallend von 20 in 15″ bis | fallend von 12,88 bis |
| $10^{25}$ | 0,000000 | 2 in 1′ | 6,88 |
| $10^{30}$ | „ | 1 in 1′ | 6,44 |
| $10^{35}$ | „ | 0 in 1′ | 5,40 |
| $10^{45}$ | „ | „ | 4,76 |
| $10^{55}$ | „ | „ (ger.) | 4,08 |

### 6. Der Einfluß oberflächenaktiver Zusätze.

Sehr merkwürdige Verhältnisse ergaben sich bei einer Reihe von Versuchen, die Blasenbildung durch oberflächenaktive Zusätze zu beeinflussen. Denn durch Veränderung der Oberflächenspannung wird wahrscheinlich auch die Ueberspannung geändert. Bei den folgenden Versuchen zeigte es sich, daß diese Vermutung zutraf; merkwürdigerweise hatte aber eine Erniedrigung der Oberflächenspannung (Zusatz einer bathotonen Substanz) eine Erhöhung der Ueberspannung zur Folge. Eine eindeutige Erklärung für diese Erscheinung kann noch nicht gegeben werden. Es besteht möglicherweise ein Zusammenhang mit der sehr starken Verkleinerung der Blasen bei Gegenwart bathotoner Substanzen. Ihre Größe wurde so stark verringert, daß ihre Beobachtung bedeutend erschwert wurde; infolgedessen

ist die Genauigkeit der Zählung und damit der Ueberspannungsmessung auch etwas beeinflußt.

Im Folgenden sind die Messungen der Ueberspannung in m-n-Schwefelsäure mit den angegebenen bathotonen Zusätzen aufgeführt. Zum Vergleich sind die Ueberspannungswerte in reiner m-n-Schwefelsäure darunter aufgeführt.

A. Platin (platiniert ohne Bleizusatz).

a) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, 1 n für Buttersäure (norm. „Kahlbaum").

Tabelle 48.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{05}$ | 0,008444 | zahlreich | 10,48 |
| $3^{10}$ | 0,007696 | „ | 8,48 |
| $3^{15}$ | 0,006454 | „ | 6,92 |
| $3^{20}$ | 0,005660 | „ | 6,36 |
| $3^{25}$ | 0,005362 | „ | 6,00 |
| $3^{30}$ | 0,004698 | 5 in 15″ | 5,56 |
| $3^{35}$ | 0,003134 | 4 in 15″ | 5,16 |
| $3^{40}$ | 0,003082 | 4 in 15″ | 5,12 |
| $3^{45}$ | 0,002960 | 3 in 15″ | 4,52 |
| $3^{50}$ | 0,002924 | 4 in 15″ | 4,12 |
| $3^{55}$ | 0,001976 | 4 in 1′ | 4,00 |
| $4^{00}$ | 0,001448 | 7 in 1′ | 3,80 |
| $4^{05}$ | 0,001304 | 6 in 1′ | 3,60 |
| $4^{10}$ | 0,000816 | 4 in 1′ | 3,52 |
| $4^{15}$ | 0,000586 | 2 in 1′ | 3,40 |
| $4^{20}$ | 0,000298 | 0 in 1′ | 3,28 |
| $4^{25}$ | 0,000280 | 0 in 2′ (ger.) | 3,36 |

b) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, mit Heptylsäure (Oenanthsäure) (E. Merck) gesättigt.

Tabelle 49.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{20}$ | 0,024106 | zahlreich | 0,80 |
| $10^{25}$ | 0,021304 | „ | 0,72 |
| $10^{30}$ | 0,018054 | „ | 0,48 |
| $10^{35}$ | 0,017570 | „ | 0,40 |
| $10^{40}$ | 0,016304 | 0 Blasen | 0,20 |

Zu a und b:

Ueberspannungswert für reine Schwefelsäure: 0,000000 Volt. (vgl. Tab. 3 bis 5).

## B. Platin (blank).

a) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, mit reinem Aether gesättigt. Der Aether war zuerst mit Natrium behandelt und nach einer vorsichtigen fraktionierten Destillation mit reinem Quecksilber geschüttelt worden, um etwa vorhandene Superoxyde zu entfernen.

Tabelle 50.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $2^{55}$ | größer als 0,2 | Blasen sitzen fest | 9,92 |
| $3^{00}$ | 0,16813 | „ | 2,80 |
| $3^{05}$ | 0,14440 | „ | 1,72 |
| $3^{10}$ | 0,13040 | „ | 1,16 |
| $3^{15}$ | 0,11811 | „ | 0,96 |
| $3^{25}$ | 0,09602 | 0 Blasen (ger.) | 0,72 |
| $3^{30}$ | 0,09400 | „ | 0,56 |
| $3^{35}$ | 0,09108 | „ | 0,48 |

b) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, mit Amylalkohol (pyridinfrei „Kahlbaum“) gesättigt.

Tabelle 51.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $2^{00}$ | größer als 0,2 | zahlreich | 50,00 |
| $2^{05}$ | 0,16859 | „ | 20,44 |
| $2^{10}$ | 0,14480 | „ | 12,44 |
| $2^{15}$ | 0,13053 | „ | 8,72 |
| $2^{20}$ | 0,12375 | „ | 6,00 |
| $2^{25}$ | 0,11543 | „ | 4,48 |
| $2^{30}$ | 0,10948 | „ | 3,24 |
| $2^{35}$ | 0,10557 | 12 in 15″ | 2,40 |
| $2^{40}$ | 0,10103 | 8 in 1′ | 2,04 |
| $2^{45}$ | 0,09745 | 4 in 1′ | 1,56 |
| $3^{00}$ | 0,09702 | 0 in 1′ | 1,24 |
| $3^{15}$ | 0,09497 | „ | 1,64 |
| $3^{25}$ | 0,08380 | „ | 1,44 |

Tabelle 52.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $4^{55}$ bis | fallend von 0,18460 bis | fallend von zahlreich bis | fallend von 16,00 bis |
| $5^{20}$ | 0,09832 | 3 in 1′ | 1,92 |
| $5^{25}$ | 0,09752 | 0 in 2′ | 2,00 |
| $5^{30}$ | 0,09406 | 0 in 2′ (ger.) | 2,00 |

c) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, 1 n für Buttersäure (norm. „Kahlbaum“).

Tabelle 53.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $5^{15}$ | 0,19653 | zahlreich | 13,28 |
| $5^{20}$ | 0,19308 | „ | 12,16 |
| $5^{29}$ | 0,18895 | 6 in 1′ | 11,12 |
| $5^{30}$ | 0,18607 | 8 in 1′ | 10,60 |
| $5^{40}$ | 0,18412 | 5 in 1′ | 10,08 |
| $5^{45}$ | 0,18026 | 4 in 1′ | 8,84 |
| $5^{50}$ | 0,17863 | 3 in 1′ | 8,40 |
| $5^{55}$ | 0,17659 | 2 in 1′ | 8,00 |
| $6^{00}$ | 0,17261 | 0 in 1′ | 7,52 |
| $6^{05}$ | 0,16960 | 0 in 1′ | 6,72 |

d) Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, mit Heptylsäure (E. Merck) gesättigt.

Tabelle 54.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $10^{10}$ | 0,12368 | Blasen sitzen fest | 6,88 |
| $10^{15}$ | 0,10715 | „ | 3,60 |
| $10^{20}$ | 0,09591 | „ | 3,52 |
| $10^{25}$ | 0,08672 | „ | 3,00 |
| $10^{35}$ | 0,08127 | „ | 2,40 |
| $10^{45}$ | 0,07950 | 0 Blasen (ger.) | 1,56 |
| $10^{50}$ | 0,07372 | „ „ | 1,60 |
| $10^{55}$ | 0,06780 | „ „ | 1,52 |

Zu a bis d:

Ueberspannungswert für reine Schwefelsäure 0,080 ± 0.003 Volt. (vgl. Tab. 37 bis 39.)

## C. Gold (vergoldet).

Elektrolyt m-n-Schwefelsäure, 1 n für Buttersäure (norm. „Kahlbaum“).

Tabelle 55.

| Zeit | Potential ($\varepsilon_h$) | Blasenzahl | Stromstärke (in $10^{-6}$ Amp.) |
|---|---|---|---|
| $3^{25}$ | 0,04320 | 12 in 15″ | 5.96 |
| $3^{30}$ | 0,03489 | 8 in 1′ | 4,24 |
| $3^{35}$ | 0,02934 | 2 in 1′ | 3,64 |
| $3^{40}$ | 0,02728 | 1 in 1′ | 3,52 |
| $3^{45}$ | 0,02491 | 0 in 2′ | 3,20 |
| $4^{15}$ | 0,02310 | 0 in 2′ | 2,44 |

Ueberspannungswert für reine Schwefelsäure 0,0165 ± 0,0005 Volt. (vgl. Tab. 6 und 7.)

## 7. Uebersicht.

Die in den vorstehend aufgestellten Tabellen enthaltenen Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 56 und 57 übersichtlich zusammengestellt. Die Einteilung der Tabellen ist ohne weiteres verständlich. Die vorletzte Spalte enthält die Mittelwerte der Ueberspannungen.

Tabelle 56.

Reine Metalle. Elektrolyte ohne oberflächenaktive Zusätze.

| | Material | Elektrolyt | Ueberspannung (Volt) untere Grenze | obere Grenze | Mittelwert | Versuche der Tabellen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rauhe Elektroden. | Platin | m-n-$H_2SO_4$ | 0,000000<br>0 000000<br>0,000000 | 0,000000<br>0,000000<br>0,000000 | 0,0000 ) | 3<br>4<br>5 |
| | Gold | m-n-$H_2SO_4$ | 0,0161<br>0,0165 | 0,0166<br>0,0172 | 0,165<br>± 0,0005 | 6<br>7 |
| | Silber | m-n-$H_2SO_4$ | 0,0980<br>0,0950<br>0,0993 | 0,0980<br>0,0965<br>0,0996 | 0,097<br>± 0,002 | 8<br>9<br>10 |
| | Kupfer | m-n-$H_2SO_4$ | 0,1363<br>(0,1210<br>0,1329 | 0,1369<br>0,1325)<br>0,1361 | 0,135<br>± 0,002 | 11<br>12*)<br>13 |
| | Palladium | m-n-$H_2SO_4$ | 0,00000<br>0,00000<br>(0,00000 | 0,00000<br>0,00000<br>0,000996) | 0,00000 | 14<br>15<br>16*) |
| | Nickel | m-n-$H_2SO_4$ | 0,1375<br>0,1377<br>0,1377 | 0,1378<br>0,1377<br>0,1378 | 0,1376<br>± 0,0002 | 17<br>18<br>19 |

*) Der Sprung ist hier etwas zu groß.

Fortsetzung von Tabelle 56.

| | Material | Elektrolyt | Ueberspannung (Volt) untere Grenze | obere Grenze | Mittelwert | Versuche der Tabellen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rauhe Elektroden | Indium | m-n-$H_2SO_4$ | 0,526<br>0,534 | 0,530<br>0,541 | 0,533<br>± 0,007 | 20<br>21 |
| | Eisen | n-KOH | 0,074<br>0,0756 | 0,076<br>0,076 | 0,075<br>± 0,001 | 22<br>23 |
| | | n-NaOH | 0,085<br>0,088 | 0,086<br>0,089 | 0,087<br>± 0,002 | 24<br>25 |
| | | 1,3 n-LiOH | 0,055<br>0,052 | 0,060<br>0,055 | 0,056<br>± 0,004 | 26<br>27 |
| | | 2n-HAc + 5n-NaAc | 0,124<br>0,127 | 0,128<br>0,130 | 0,127<br>± 0,003 | 28<br>29 |
| | | 2n-HAc + 5n-KAc | 0,170 | 0,182 | 0,176<br>± 0,006 | 30 |
| | | m-n-$KH_2PO_4$ | 0,1218<br>0,1207 | 0,1221<br>0,1210 | 0,121<br>± 0,001 | 31<br>32 |
| | Retortenkohle | m-n-$H_2SO_4$ | 0,1427<br>0,1427 | 0,1429<br>0,1428 | 0,1428<br>± 0,0001 | 33<br>34 |
| | Graphit | m-n-$H_2SO_4$ | 0,3343<br>0,3358 | 0,3346<br>0,3364 | 0,335<br>± 0,001 | 35<br>36 |
| Glatte Elektroden | Platin | m-n-$H_2SO_4$ | 0,0800<br>0,0794<br>0,0786 | 0,0816<br>0,0829<br>0,0802 | 0,080<br>± 0,003 | 37<br>38<br>39 |
| | Gold | m-n-$H_2SO_4$ | 0,178<br>0,175 | 0,204<br>> 0,2 | 0,19<br>± 0,02 | 40<br>41 |

Tabelle 57.

Reine Metalle. Elektrolyt m-n-$H_2SO_4$ mit oberflächenaktiven Zusätzen.

| Material | Zusatz | Ueberspannung (Volt) untere Grenze | obere Grenze | Mittelwert | Versuche der Tabellen |
|---|---|---|---|---|---|
| Platin (platiniert) | 1n-Buttersäure | 0,0003 | 0,0006 | 0,0004 ± 0,0002 | 48 |
| | Heptylsäure (ges.) | 0,016 | 0,018 | 0,017 ± 0,001 | 49 |
| | — | — | — | 0,00000 | 3 bis 5 |
| Platin (glatt) | Aether (ges.) | 0,096 | 0,118 | 0,105 ± 0,015 | 50 |
| | Amylalkohol (ges.) | 0,0970 | 0,0975 | 0,0975 | 51 |
| | | 0,0975 | 0,0983 | ± 0,0010 | 52 |
| | 1n-Buttersäure | 0,173 | 0,177 | 0,175 ± 0,002 | 53 |
| | Heptylsäure (ges.) | 0,0795 | 0,0813 | 0,080 (?) ± 0,001 | 54 |
| | — | — | — | 0,080 ± 0,003 | 37 bis 39 |
| Gold (rauh) | 1n-Buttersäure | 0,025 | 0,027 | 0,026 ± 0,001 | 55 |
| | — | — | — | 0,0165 ± 0,0005 | 6 u. 7 |

Aus der Tabelle 56 geht vor allen Dingen der Einfluß der chemischen Natur des Elektrodenmaterials bei möglichster Ausschaltung der durch die Glätte der Oberflächen verursachten Störungen (möglichst rauhe Oberflächen) hervor, sodann auch die Wirkung glatter Oberflächen. Wie man sieht, ist die Ueberspannung an Platin und an Palladium, wenn möglichst

rauhe Oberflächen verwandt werden, praktisch gleich Null. An beiden Elektroden verläuft also die Wasserstoffentwicklung reversibel. Auch die an anderem Material gemessenen Werte lassen erkennen, daß die hier angewandte Methode gegenüber den früheren Messungen einen Fortschritt bedeutet. Die Reproduzierbarkeit läßt besonders beim Nickel (Unsicherheit ± 0,0002 Volt), beim Gold (Unsicherheit ± 0,0005 Volt) und namentlich auch bei der Retortenkohle (Unsicherheit ± 0,0001 Volt) nichts zu wünschen übrig. Bei den anderen Substanzen ist die Genauigkeit zwar geringer, jedoch immer noch derjenigen der früheren Messungen erheblich überlegen. Besondere Beachtung verdienen die Messungen am Eisen. Nachdem die Beobachtungen am bleihaltigen Platinschwarz (S. 45 u. 46) den Beweis erbracht hatten, daß schon minimale Verunreinigungen die Ueberspannung merklich beeinflussen können, lag die Vermutung nahe, daß die früher nur in alkalischer Lösung gemessenen Eisenwerte durch die Gegenwart spurenweise aus der Lauge aufgenommenen Alkalimetalls entstellt sein könnten. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung dürften diese Vermutung bestätigen. Denn einmal ist die gemessene Ueberspannung deutlich von der Natur des Kations der gewählten Lauge abhängig, sodann wurden aber in schwach sauren Lösungen viel höhere Ueberspannungswerte beobachtet. Es gewinnt also den Anschein, als fehlte in letzteren, in denen ja zweifellos die Lage des absoluten Potentials einer Abscheidung von Alkalimetall in Form einer Lösung in Eisen weniger günstig ist, die überspannungserniedrigende Wirkung der Verunreinigung der Versuchselektrode durch Alkalimetalle. Ganz kann sie wohl auch hier nicht fehlen, denn sonst wären ja die immerhin noch recht erheblichen

Differenzen zwischen den in verschiedenen Lösungen gemessenen Werten nicht zu erklären. Immerhin kann man annehmen, daß die Ergebnisse der Versuche mit den Acetatlösungen und der Phosphatlösung dem wahren Ueberspannungswert für Eisen erheblich näher liegen als diejenigen der Versuche mit alkalischen Elektrolyten.

Eine obere Grenze für die Ueberspannung an Eisen ist aus der weiteren Beobachtung abzuleiten, daß Eisen bei einem Eigenpotential ($\varepsilon_h$) von etwa 0,18 Volt (in 0,1 n-Schwefelsäure, die mit Ferrosulfat gesättigt war) eben noch langsam Wasserstoff entwickelt (1 bis 2 Blasen in der Minute). Die Ueberspannung muß in einer von Kationen fremder Metalle freien Lösung jedenfalls nicht weit unterhalb 0,18 Volt liegen.

Zum ersten Male wurden die Ueberspannungen an Indium, Retortenkohle und Graphit gemessen. Das Ergebnis der Messungen an letztgenanntem Material läßt den Schluß zu, daß kohlenstoffhaltiges, technisches Eisen, wenn es Graphit als Gefügebestandteil enthält, darum doch keine niedrigere Ueberspannung ergeben kann als reines Metall; denn die Ueberspannung an Graphit ist viel höher als die an Eisen.

Vergleicht man die Werte der Tabelle 56 mit den in Tabelle 1 (S. 11) zusammengestellten Ergebnissen früherer Messungen, so zeigt sich, daß in der Regel die (niedrigeren) Werte von Coehn und Dannenberg besser zu diesen neuen Resultaten passen als die (höheren) von Caspari. Letztere müssen also zum Teil stark entstellt sein, was wohl mit einiger Berechtigung auf ungenügend lange Wartezeit bezw. auf die Uebersättigungserscheinungen, sowie auf ungeeignete Beschaffenheit der Oberflächen zurückgeführt werden kann.

Die Werte Müllers für Kupfer und Nickel fallen ganz heraus. Der Grund ist vermutlich eine Verunreinigung mit Spuren von Platin[1]). Die bisher vorliegende große Differenz in den Werten der verschiedenen Forscher für Palladium ist dahin aufgeklärt, daß bei Caspari und bei Müller zweifellos noch kein endgültiger Zustand erreicht war, während das Potential der „Lösungsbildung" von Coehn mit den anderen Ergebnissen überhaupt nicht vergleichbar ist. Einen bestimmten physikalischen Sinn kann letzteres aber auch nicht haben, da „Lösungspotentiale" je nach der Konzentration der Lösung innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Wert haben können. Wenn hierbei ein negativer Ueberspannungswert gefunden wurde, so beweist das, daß die wirkliche Sättigung nicht abgewartet wurde. Im Gleichgewichte ist, wie in vorstehender Arbeit nachgewiesen, die Ueberspannung praktisch gleich Null.

Auf die Messungen an glatten Elektroden ist in dieser Arbeit kein besonderer Nachdruck gelegt worden. Einige Ergebnisse enthält gleichfalls die Tabelle 56. Sie dienen vor allen Dingen zum Vergleiche mit denjenigen Messunsergebnissen, an denen der Einfluß bathotoner Zusätze studiert werden kann. Der Begriff der „Glätte" einer Elektrode ist ja auch etwas sehr Relatives. Anderseits scheint man bei „möglichst großer" Rauheit zu einem Grenzwert der Ueberspannung zu gelangen, in dem sich der Einfluß der chemischen Natur des Elektrodenmaterials wiederspiegelt. Diesen Zustand zu erzielen, wurde mit mehr oder weniger gutem Erfolg bei den vorstehenden Messungsreihen an rauhen Elektroden versucht.

Ueber die merkwürdigen Erscheinungen bei der Anwesenheit bathotoner Substanzen wird im theore-

[1]) Vgl. Lewis u. Jackson, Z. physik. Chem. 56, 197 (1906).

tischen Teil noch zu reden sein. Hier sei mit Bezugnahme auf die in Tabelle 57 gegebene Zusammenstellung nur bemerkt, daß sowohl an rauhen wie an glatten Elektroden ein Einfluß in demselben Sinne festgestellt wurde. Die Ueberspannung stieg in der Reihenfolge: Amylalkohol (gesättigt) — Aether (ges.) — Buttersäure (1n) — Heptylsäure (ges.). Eine Ausnahme bildet der Wert für Heptylsäure und glattes Platin. Diese Abweichung ist noch unaufgeklärt. Möglicherweise liegen hier irgendwelche größeren Störungen vor.

# III Theoretisches.

In der Einleitung ist bereits erwähnt worden, daß eine befriedigende allgemeine Erklärung des Ueberspannungsphänomens der vorliegenden Art noch nicht gefunden worden ist. Wenn auch einerseits ein Zusammenhang mit den Kapillarkräften theoretisch vorherzusehen und an glatten Elektroden experimentell entsprechend den Forderungen der Theorie bestätigt ist (Möller, vgl. S. 8) so hat anderseits die auf dem Boden auch dieses Erklärungsversuchs anzunehmende Abhängigkeit der Ueberspannung von der mechanischen Beschaffenheit der Oberfläche in einzelnen Fällen (z. B. beim Blei) nicht konstatiert werden können. Auch ist dann die Erscheinung der völligen Reversibilität an Platin und Palladium, die in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte, schwer verständlich. Ferner sollte mit der Abnahme der Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig auch die Ueberspannung sinken, während nach den Ergebnissen der Versuche mit bathotonen Zusätzen gerade das Gegenteil der Fall ist. Immerhin könnte man zur Erklärung dieses Widerspruchs die Hilfshypothese einführen, daß die Grenzflächenspannung fest-flüssig, der die Ueberspannung antibat verlaufen müßte, in höherem Maße durch bathotone Zusätze veringert wird als die Spannung flüssig-gasförmig, sodaß im ganzen ein positiver Effekt herauskommt.

Für die ursprüngliche Form der Nernst'schen Auffassung vom Wesen der Ueberspannung, wonach

in jeder Elektrode zunächst eine bestimmte Konzentration des betreffenden Gases erzielt sein muß, bevor es zur Blasenbildung kommen kann, könnte man die Ergebnisse an Platin und Palladium als verhängnisvoll ansehen. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in beiden ist ja außerordentlich verschieden. Wenn also am platinierten Platin die Blasenbildung einsetzen soll, sobald die im Gleichgewicht mit ruhendem Wasserstoff von gleichem Drucke wie an der Normal-Elektrode vorhandenen Konzentration okkludierten Wasserstoffs (Reversibilität) erreicht ist, so müßte sie am Palladium schon weit eher erfolgen, da ja hier beim Gleichgewicht mit dem ruhenden Gase eine viel höhere Wasserstoffkonzentration in der Elektrode herrscht. Will man an der Nernst'schen Hypothese festhalten, so würde sich daraus die Schlußfolgerung ergeben, daß eben beim Palladium nur ein relativ sehr kleiner Teil des gelösten Wasserstoffs wirklich „frei", die Hauptmenge aber in Form einer chemischen Verbindung ($Pd_2H$), auf die ja auch sonst geschlossen wird (das Material ist allerdings noch nicht absolut beweisend[1]), vorhanden ist.

Verlockend ist es weiterhin, die aus den Werten der Ueberspannung sich nach Nernst ergebende Reihenfolge der Löslichkeiten von Wasserstoff in den verschiedenen Elektrodensubstanzen auch in den übrigen Fällen mit den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmung für Wasserstoff in den gleichen Materialien,

[1]) Hoitsema, Z. physik. Chem. **17**, 1 (1895).
Mond, Ramsay u. Shields, Z. physik. Chem. **26**, 109 (1898).
Shields, Z. physik. Chem. **28**, 368 (1899) Ref.
Bose, Z. physik. Chem. **34**, 704 (1900).
Winkelmann, Ann. d. Phys. (4. F.) **6**, 104 (1901).
Paal u. Amberger, Ber. d. D. Ch. Ges. **38**, 1394 (1905).
Paal u. Gerum, Ber. d. D. Ch. Ges. **41**, 805; 818 (1908).

die auf anderem Wege ausgeführt worden ist, zu vergleichen.

Nach den vorstehend mitgeteilten Ueberspannunsmessungen würde sich, von Palladium und Platin, die eine ausgezeichnete Stellung einnehmen, abgesehen, die Reihenfolge nach sinkenden Löslichkeiten geordnet, folgendermaßen darstellen:

Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Retortenkohle, Eisen, Graphit, Indium.

Von diesen Substanzen sind Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen auf ihre Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff geprüft worden[1]). Die Reihenfolge der Löslichkeiten bei $1000^0$ ist (fallend): Nickel, Eisen, Kupfer. Gold und Silber besitzen praktisch kein Lösungsvermögen für Wasserstoff bei diesen Temperaturen. Jedoch gelten diese Untersuchungen eben nur für höhere Temperaturen, und nach dem Kurvenverlauf muß eine Extrapolation der Löslichkeiten auf Zimmertemperaturen als unzulässig erachtet werden, sodaß sich für die Reihenfolge der Löslichkeiten bei Zimmertemperatur aus den Messungen bei jenen hohen Temperaturen nichts aussagen läßt. Ja, beim Platin konnte sogar überhaupt kein die Versuchsfehler mit Sicherheit übersteigendes Lösungsvermögen für Wasserstoff bei irgend einer Temperatur nachgewiesen werden, was der mit Sicherheit festgestellten Diffusion dieses Gases durch Platin direkt widerspricht. So muß denn vorläufig auf eine Prüfung der Nernst'schen Auffassung mit Hilfe der auf anderem Wege ermittelten Löslichkeit des Wasserstoffs im Elektrodenmaterial noch verzichtet werden.

[1]) Sieverts, Z. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910), woselbst weitere Literatur; Z. physik. Chem. **74**, 277 (1910).

Ein zweiter Punkt, der zu einer theoretischen Betrachtung herausfordert, sind die kapillarchemischen Verhältnisse bei der Blasenbildung.

Es ist ja ohne weiteres klar, daß die Blasenbildung ein gewisses Quantum Arbeit gegen die Wirkung der Oberflächenspannung an der Grenze flüssig-gasförmig erfordert. Will man diesen Arbeitsbetrag berechnen und die sich hieraus ergebende, zunächst vom Material der Elektrode unabhängig erscheinende, vielleicht als „absolute“ zu bezeichnende Ueberspannung feststellen, so muß man bestimmte Annahmen über die Blasengröße machen. Denn wenn man auch die Blasengröße nicht in das Gebiet der Dimensionen verlegen will, in dem die Oberflächenspannung eine Funktion des Blasendurchmessers ist, so variiert doch auf jeden Fall die bei der Blasenbildung erzeugte Oberfläche mit der Blasengröße und damit auch die zu leistende Oberflächenarbeit. Wir wollen annehmen, daß sich jede Blase aus einem Gaskeime bildet, der bereits eine Dimension besitzt, bei der die Oberflächenspannung praktisch die ebener Flächen ist. Die Loslösung der einzelnen Blase möge erfolgen, sobald sie einen Radius von 0,1 mm erreicht hat. Dann ist die Gesamtzahl solcher Blasen, die zusammen 1 Grammäquivalent = rund 11 200 ccm Wasserstoff bilden, da jede Blase ein Volumen von $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-6}$ ccm besitzt, $= \frac{11\,200}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-6}}$.

Jede Blase hat nun eine Oberfläche von $4 \cdot \pi \cdot 10^{-4}$ qcm, alle Blasen also von $\frac{11\,200 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 10^{-4}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-6}}$

$= 33600 \times 10^2 = 3{,}36 \cdot 10^6$ qcm.

Die aufzuwendende Oberflächenarbeit ist demnach, wenn die Oberflächenspannung des Wassers

75 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$ beträgt, gleich $75 \cdot 3{,}36 \cdot 10^6$ Dynenzentimeter $= 2{,}52 \cdot 10^8$ Erg $= 25{,}2$ Joule. Da aber 1 Grammäquivalent Wasserstoff bei der Jonisation oder Entionisierung nahe an $10^5$ Coulombs transportiert, so beträgt die aufzuwendende Ueberspannung etwas mehr als $25{,}2 \cdot 10^{-5}$ oder rund 0,0003 Volt.

Würden sich die Blasen schon bei einem Radius von 0,01 mm ablösen, so wäre die Blasenbildungsarbeit die zehnfache, die Ueberspannung demnach gleich rund 3 Millivolt. Volum und Oberfläche der Gaskeime kann außer Ansatz bleiben, wenn der Keim selbst nur 1/100 vom Durchmesser der einzelnen Blasen besitzt. An platiniertem Platin und an Palladiummohr ist aber keine Ueberspannung gefunden worden, die den Betrag von 0,00001 Volt erreicht hätte. Es ist also nicht einmal der dreißigste Teil der für Blasen von 0,2 mm Durchmesser berechneten Arbeit aufzuwenden gewesen. In einer Unterschätzung der Blasengröße liegt diese Differenz sicher nicht begründet. Dagegen führt zu einer Abweichung der berechneten Ueberspannung nach unten hin die Ueberlegung, daß ja auch die Grenzflächenspannung fest-flüssig in Rechnung zu stellen ist. Je höher sie ist, desto mehr vermindert sich die Blasenbildungsarbeit, da einer Vergrößerung der Grenzfläche flüssig-gasförmig eine Verkleinerung der Grenzfläche fest-flüssig gegenüber steht.

Aus alledem geht aber hervor, daß erhebliche Ueberspannungswerte an möglichst rauhem Material nicht allein in den kapillarchemischen Verhältnissen begründet sein können.

Weiterhin ergibt sich aus der Berücksichtigung der Grenzflächenspannung fest-flüssig (über die Vernachlässigung der Spannung fest-gasförmig, vergl.

Möller, l. c. S. 730, s. S. 8 dieser Arbeit) eine Möglichkeit, den unerwarteten Einfluß bathotoner Substanzen zu erklären. Dieser würde wenigstens seiner Richtung nach verständlich werden, wenn man annehmen will, daß die bathotone Wirkung mehr noch als die Spannung an der Grenze flüssig-gasförmig jene an der Grenze fest-flüssig trifft. Jedenfalls steht die auffallende Kleinheit der Blasen bei Gegenwart bathotoner Substanzen mit der Annahme in Einklang, daß das Wachsen der Ueberspannung z. T. auch auf einer Vermehrung der neu zu bildenden Oberfläche beruht.

Wenn Gaskeime der oben angenommenen Größenordnung fehlen (an glatten Elektroden; beim Arbeiten mit steigenden Spannungen, statt mit fallenden), oder wenn ursprünglich vorhandene wieder verloren gehen (bei manchen Versuchen auch an rauhem Material, bei denen nach dem „Reizen“ die scheinbar beendete Blasenbildung wieder weiter ging), kann wegen der Notwendigkeit, sehr kleine Bläschen im Gebiet ansteigender Oberflächenspannungen neu zu bilden, eine erhöhte Ueberspannung gefunden werden. Ob sie allein die an glatten Elektroden beobachteten Werte bedingt, muß freilich als zweifelhaft betrachtet werden.

# IV. Ausblicke.

In der vorliegenden Arbeit ist eine Reihe von Ueberspannungen mit einer Genauigkeit bestimmt worden, welche an sich die Untersuchung von Legierungen zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Ueberspannung und Zusammensetzung lohnend erscheinen lassen könnte, namentlich nachdem festgestellt worden ist, daß die Ueberspannung ein sehr empfindliches Reagens auf fremde Stoffe abgeben kann.

Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Oberflächenbeschaffenheit sich als von so außerordentlicher Wichtigkeit erwies, daß vergleichbare Werte nur an gleichmäßig und zwar in höchstem Grade rauhen Oberflächen zu erwarten sind. Auf chemischem Wege, wie bei reinen Metallen, ist natürlich bei Legierungen ein solcher Grad von Rauheit ohne tiefgreifende chemische Aenderung der Oberflächenschichten nicht zu erreichen.

Ob es möglich sein wird, durch geeignete mechanische Bearbeitung Oberflächen von günstiger Beschaffenheit zu erzeugen und dergestalt auch Legierungen der Messung zugänglich zu machen, müssen erst weitere Versuche zeigen.

# V. Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die eine Messung der Ueberspannung des Wasserstoffs nach der Bläschenmethode mit wesentlich größerer Sicherheit und Genauigkeit gestattet, als das bisher möglich war.

2. Eine Reihe von Fehlerquellen der früher angewandten Versuchsanordnung wurde aufgedeckt.

3. Nach der neuen Methode wurde der Einfluß der chemischen Natur des Kathodenmaterials bei möglichst weitgehender Ausschaltung kapillar-mechanischer Wirkungen untersucht. Für Platin und Palladium wurde die Ueberspannung Null gefunden, für andere Substanzen Ueberspannungen, die, nach steigenden Werten geordnet, die Reihenfolge Gold-Silber-Kupfer-Nickel-Retortenkohle-Eisen-Graphit-Indium ergeben. An Indium, Retortenkohle und Graphit wurde die Ueberspannung erstmalig bestimmt.

4. Es wurden im großen und ganzen die niedrigeren der bisher gefundenen Ueberspannungswerte bestätigt. Die für Palladium bisher bestehende Unsicherheit wurde beseitigt; der neue Wert läßt sich mit der Löslichkeitshypothese in Einklang bringen.

5. Eine Prüfung der Löslichkeitshypothese durch Vergleichung der Ueberspannungen mit auf anderem Wege gewonnenen Gaslöslichkeiten in den betreffen-

den Substanzen ist vor der Hand unmöglich, da das Material der letzteren Art unzureichend ist.

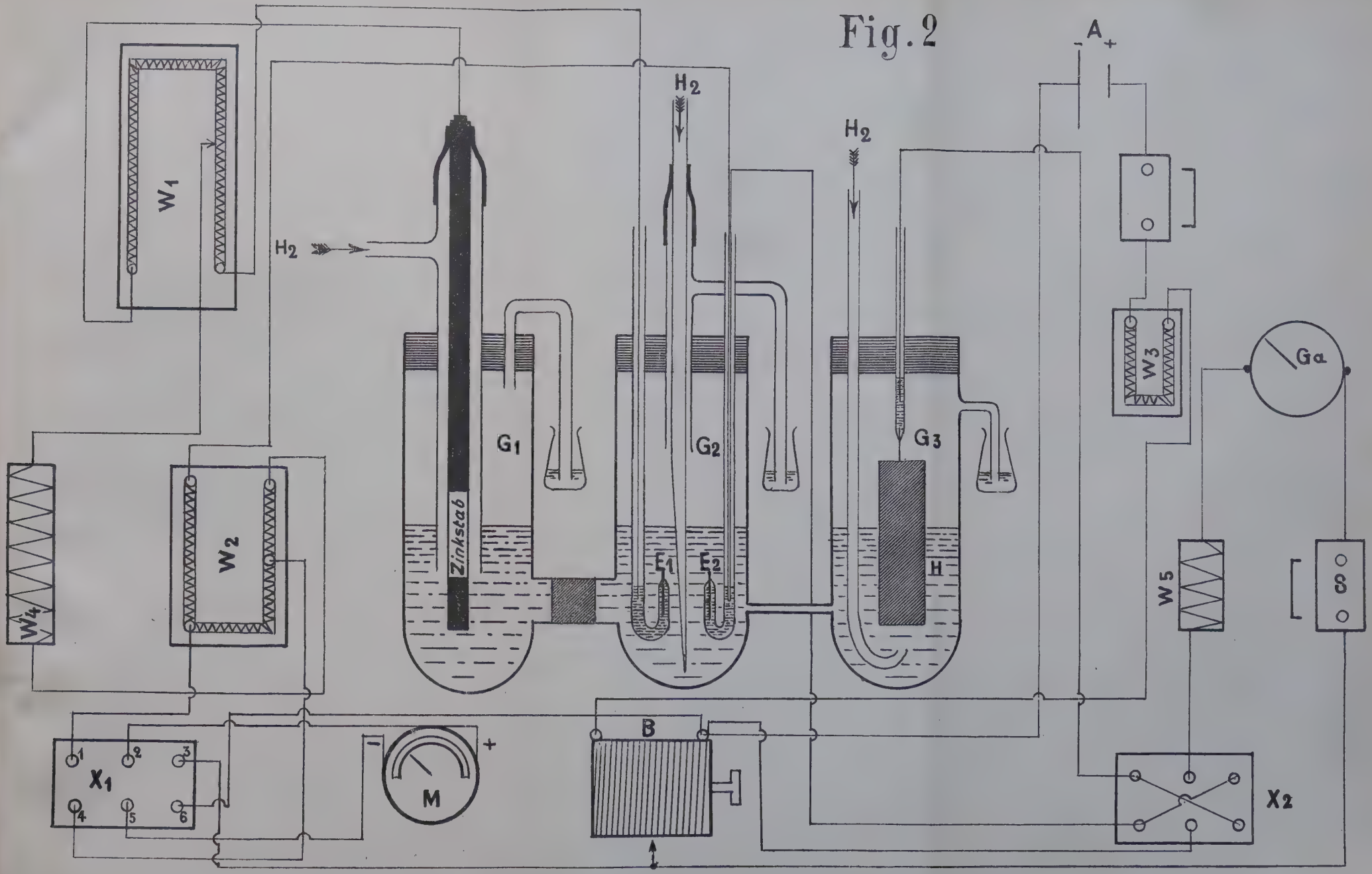
6. Oberflächenenergetische Einflüsse wurden einerseits an blanken Elektroden, andrerseits bei Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen studiert. Für bathotone Stoffe ergab sich eine zunächst nicht erwartete Erhöhung der Ueberspannung, deren Deutung versucht wird.

7. Die Ueberspannung ist, wie am System Platin-Blei gefunden wurde, sehr empfindlich gegen Verunreinigungen des Elektrodenmaterials.

8. Die ursprünglich beabsichtigte Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Zusammensetzung von Legierungen und der Ueberspannung an ihnen mußte noch aufgeschoben werden. Die Möglichkeit der Lösung dieser Aufgabe wird von der Möglichkeit abhängen, die Oberflächenbeschaffenheit und damit ihren Einfluß zu regeln.

Fig.1

Fig. 2


A
H2
H2
H2
W1
W2
W3
W4
W5
G1
G2
G3
Ga
Zinkstab
E1
E2
H
S
B
M
X1
X2
1
2
3
4
5
6

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

**Herrn Professor Dr. A. Thiel**

im chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit von Ostern 1911 bis Herbst 1912 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Thiel für seine stets bereitwillig gewährte Unterstützung mit Rat und Tat meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Fr. Flade bin ich für mancherlei wertvolle Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

# Lebenslauf.

Ich, Edmund Max Hubert Breuning, katholischer Konfession und niederländischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 18. Januar 1887 als Sohn des Kaufmanns Rudolf Breuning und seiner Ehefrau, Bertha geb. Aldringen zu Sittard (Holland). Von Ostern 1899 an besuchte ich die Oberrealschule zu Crefeld, die ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1907 an studierte ich in Münster i. Westf. Chemie, Physik und Botanik und bestand im W. S. 1910/11 daselbst mein anorganisches und organisches Verbandsexamen. Vom S. S. 1911 bis Ende des S. S. 1912 arbeitete ich im chemischen Institut der Universität zu Marburg an meiner Doktorarbeit. Seit dem 15. August 1912 bin ich Assistent am Institut für physikalische Chemie an der Königl. Techn. Hochschule zu Breslau. Das Examen rigorosum bestand ich am 18. Dezember 1912 zu Marburg.